

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de Génie
Département de génie Mécanique

DÉVELOPPEMENT D'UN MICRORÉACTEUR POUR LE REFORMAGE SOLAIRE DU GAZ NATUREL

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie mécanique

Jean-François DUFAULT

Sherbrooke (Québec) Canada
Août 2018

MEMBRES DU JURY

Mathieu PICARD

Directeur

Luc FRÉCHETTE

Co-directeur

Hachimi Fellouah

Évaluateur

David RANCOURT

Évaluateur

RÉSUMÉ

Ce document présente un projet de maîtrise démontrant l'intérêt technologique d'un microréacteur pour le reformage solaire du gaz naturel en hydrogène. En s'appuyant sur les avantages inhérents aux microréacteurs et aux concentrateurs cylindro-paraboliques, la technologie a le potentiel de réduire considérablement les coûts de développement (prototypage) et de production des usines de reformage tout en réduisant de 30 à 40 % les émissions de CO₂ par rapport à la méthode conventionnelle. Le réacteur développé permet une haute efficacité en raison des mécanismes de récupération de chaleur intégrés à même le système. Un modèle analytique du système est fait pour évaluer les performances du réacteur pour plusieurs points d'opération. Un prototype testé en laboratoire permet de valider le concept de microréacteur pour le reformage à la vapeur, tout comme la méthode de fabrication en plaques jointes par collage par diffusion. Enfin, une analyse économique permet de prédire les conditions pour lesquelles la technologie proposée est économiquement rentable.

Mots clés: Gaz de synthèse, microréacteurs, reformage, hydrogène, énergie solaire concentrée, concentrateurs cylindro-paraboliques

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1. Mise en contexte et problématique	1
1.2. Définition du projet de recherche	3
1.3. Objectifs du projet de recherche	3
1.4. Contributions originales	4
1.5. Plan du document	4
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART	6
2.1. Analyse économique	6
2.2. Reformage du gaz naturel	8
2.3. Reformeurs solaires et concentrateurs employés	11
2.4. <i>Fuel Processors</i> et microréacteurs	15
2.5. Microréacteurs	18
2.6. Conclusion	20
CHAPITRE 3 CONCEPTION ET TEST D'UN MICRORÉACTEUR SOLAIRE INTÉGRÉ POUR LA GÉNÉRATION D'HYDROGÈNE PROPRE VIA LE REFORMAGE À LA VAPEUR DU MÉTHANE	22
Avant-propos	22
3.1. Abstract	24
3.2. Introduction	24
3.3. Proposed Architecture	29
3.3.1. Elementary reactors and block units	29
3.3.2. Radiative thermal insulation	30
3.4. Performance prediction	32
3.4.1. Submodel 1: Process Efficiency	33
3.4.2. Thermal efficiency	35
3.4.3. Submodel 3: Collector efficiency	37
3.5. Analytical results	38
3.5.1. Collector Efficiency	38
3.5.2. Thermal efficiency	39
3.5.3. Process efficiency	39
3.5.4. System efficiency	40
3.6. Experimental validation	43
3.6.1. Prototype	43
3.6.2. Experimental setup and methodology	45
3.6.3. Experimental Results	47
3.6.4. Discussion	48
3.7. Economic analysis	48
3.7.1. Concentrator cost	49
3.7.2. Reforming cost	49
3.7.3. Results	50
3.8. Conclusion	51
3.9. Acknowledgements	52
CHAPITRE 4 Conclusion	54
Liste des références	57

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Principales voies empruntées pour créer du combustible de synthèse solaire [1]	1
Figure 2.1: Historique du prix du gaz naturel en USD/MBTU) Amérique du nord dans les dernières années selon Markets Insiders [7]	7
Figure 2.2: Coût relatif de la production d'hydrogène par voie solaire pour des concentrateurs à 300 US\$/m ²	8
Figure 2.3: Coût relatif de la production d'hydrogène par voie solaire pour des concentrateurs à 500 US\$/m ²	8
Figure 2.4: Schéma bloc de la production d'hydrogène par le reformage à la vapeur du méthane (adapté de [1]).....	9
Figure 2.5: Conversion du méthane à l'équilibre pour le reformage à la vapeur du méthane pour différentes pressions, températures et rapports H ₂ O/CH ₄ [11]	10
Figure 2.6: Équilibre thermodynamique pour le reformage du méthane à 1 atm et H ₂ O/CH ₄ = 2 [8]	11
Figure 2.7: Schémas des réacteurs (a) SOLREF [13] et (b) DIAPR [14]	12
Figure 2.8: a) Photo du réacteur STARTS du PNNL b) schéma du réseau d'échangeur de chaleur [18]	13
Figure 2.9: Exemple de concentrateur cylindro-parabolique commercial [20]	13
Figure 2.10: Exemple de composantes d'un fuel processor [22].....	15
Figure 2.11: Reformeur pour diesel [23].....	16
Figure 2.12: Schéma du procédé de reformage de la micro-usine de l'université de Sidney [24]	16
Figure 2.13: Micro-usine de l'université de Sidney [24].....	17
Figure 2.14: Échangeur de chaleur fait par superposition de plaque, a) plaque texturée du côté chaud, b) plaque texturée du côté froid, c) cœur de l'échangeur de chaleur fait par superposition de plaques 'chaude' et 'froide', d) échangeur de chaleur avec les collecteurs[25].	18
Figure 2.15: Plateforme utilisant un microréacteur en silicium pour l'optimisation de réaction chimique [30]	19
Figure 3.1: Elementary reactors made of two micro-fabricated layers joined by diffusion bonding. The flow is in the direction of numeration.....	30
Figure 3.2: Parallelized reactors architecture for use on a parabolic trough, a) Block unit made out of several two-layers elementary reactors joined by diffusion bonding and carrying the complete process in parallel, b) block units inside the vacuum chamber and insulated by the radiation fins and the glazing, c) Array of micro-reactors with their secondary optics covering the focal line of a parabolic trough.....	31
Figure 3.3: a) System configuration used to evaluate the thermal efficiency of the system, b) Radiations reflected and re-radiated to the reactor's absorber. Short wavelength re-radiations are lost to the environment and the energy absorbed by the radiation fins is conducted to the vaporizer.....	32
Figure 3.4: Main losts mechanism considered to describe the entire system (not scaled) and associated sub-models with their inputs.....	33

Figure 3.5: Heat and mass flow diagram for the entire hydrogen synthesis process at 850°C for a S/C ratio of 2. All values are in kJ per mole of CH ₄ at the entrance.	34
Figure 3.6: Thermal resistance circuit modeling the heat flux in the glazing system.	36
Figure 3.7: Thermal efficiency of the system with and without the insulation fins.	39
Figure 3.8: Process maximum efficiency with cumulative improvements by adding the various heat recuperation sub-units.	40
Figure 3.9: Influence of the collector's concentration on the system peak efficiency.	41
Figure 3.10: Density probability distribution for the Monte Carlo Analysis.	42
Figure 3.11: Peak and yearly efficiencies for the complete system at different solar concentration.	43
Figure 3.12: a) Schematic of the demonstration elementary reactor's core, b) Machined core of the demonstration elementary reactor.	44
Figure 3.13: a) Layers stack making the demonstrator elementary reactor, b) Demonstrator ready for testing after diffusion bonding of each layers.	44
Figure 3.14: Experimental setup for the test on the demonstrator reactor. The manifold provides the reagent to the reactor heated by an element. A cooling system chills the reactor's head during warmup.	45
Figure 3.15: Schematic of the test bench used for experiments on the demonstrator reactor. ..	46
Figure 3.16: Conversion level obtained with the demonstrator reactor at different temperatures and GHSV compared with the thermodynamic equilibrium. Experiments and equilibrium values are for a steam to carbon ratio of 2:1.	47
Figure 3.17: Species concentrations obtained with the demonstrator reactor for a GHSV of 35 000 ml/h*ml _{cat} showing an important conversion of CO to CO ₂ over 750 °C.	48
Figure 3.18: Hydrogen price based on the solar system efficiency modeled at design point. ..	50

LISTE DES TABLEAUX

Table 3.1 : main values used in the efficiency calculation.....	38
Table 3.2: Standard enthalpy of formation used in the process efficiency calculation.....	39
Table 3.3 : Main parameters used in the hydrogen cost analysis.....	50

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1. Mise en contexte et problématique

Avec l'augmentation du prix des ressources fossiles dans plusieurs régions du globe et des phénomènes climatiques liés aux gaz à effet de serre (GES), il devient nécessaire de développer des façons durables de produire de l'énergie. L'énergie solaire, bien que très propre, ne possède pas la densité de puissance ni la flexibilité (stockage et transport) des produits pétroliers, sans compter la faible efficacité des dispositifs photovoltaïques et solaires thermiques actuels pour la production d'électricité. Ce faisant, plusieurs chercheurs travaillent à établir une façon d'emmagasiner l'énergie du soleil dans les liaisons chimiques d'un gaz ou d'un liquide qu'on appellera combustible de synthèse. La Figure 1.1 illustre certaines voies qu'il est possible d'emprunter pour créer des combustibles de synthèse avec l'énergie solaire.

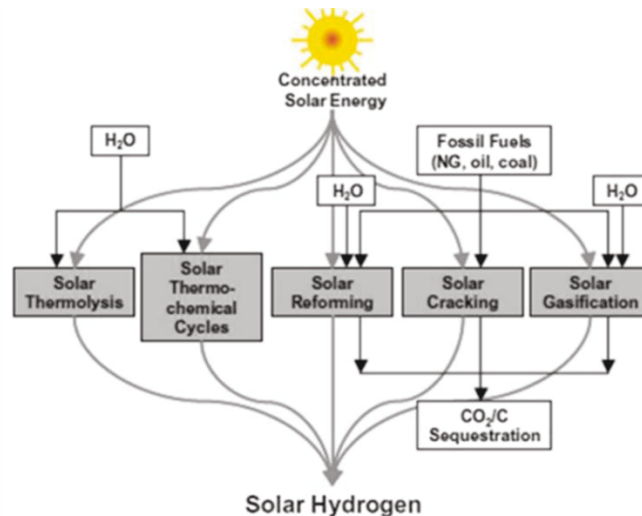


Figure 1.1: Principales voies empruntées pour créer du combustible de synthèse solaire [1]

Parmi ces voies, celles nécessitant l'utilisation d'un combustible de base tel que le gaz naturel sont à présent les plus développées. Elles tirent, entre autres, profit du fait qu'une moins haute température est nécessaire pour l'obtention d'une conversion complète des réactifs.

Le processus hautement endothermique implique un apport considérable d'énergie, rendant indispensable l'apport d'une source d'énergie externe [2]. Or, dans l'approche classique c'est la combustion d'une partie du combustible de base qui procure l'énergie nécessaire à la réaction. Ce faisant, le reformage du gaz naturel et du charbon nécessitera respectivement la

combustion d'environ 30 et 50% du combustible de base [3]. Une réduction considérable des émissions est ainsi possible quand cette combustion est remplacée par une source d'énergie renouvelable. En utilisant l'énergie solaire plutôt que la combustion d'une partie de la matière de base, une moins grande consommation de matière première est nécessaire, et par le fait même, une moins grande empreinte carbone est générée. Le reformage solaire permet ainsi d'accroître la quantité d'hydrogène par unité de combustible d'apport tout en réduisant la quantité de CO₂ par kWh d'énergie produite [4]. Il est aussi reconnu qu'à court terme, le reformage solaire du gaz naturel est une des voies les plus prometteuses vers une production complètement renouvelable de notre énergie [5] [4]. Par ailleurs, puisque le dioxyde de carbone produit par la réaction doit déjà être extrait de l'hydrogène, il devient plus facile et intéressant de le séquestrer pour enfouissement. De plus, les avancements faits en utilisant cette technologie pourront en partie être appliqués lors du développement de réacteurs cent pourcent propres lorsque la technologie s'y prêtera.

À l'heure actuelle, plusieurs projets de recherche ont prouvé la faisabilité de reformer le gaz naturel en hydrogène en utilisant le gaz naturel. Pour atteindre les températures nécessaires pour accomplir la réaction chimique, des concentrateurs solaires très puissants telles que les antennes paraboliques et les tours solaires ont été utilisés. Bien que ces technologies soient très performantes, le coût des antennes paraboliques reste prohibitif et les tours solaires sont économiquement rentables qu'à des échelles de plusieurs mégawatts, ce qui rend l'implantation progressive d'une telle technologie impossible.

Ce faisant, une technologie clé dans le déploiement du reformage solaire sera celle qui permettra son implémentation sur des collecteurs conventionnels déployés commercialement [1]. À cet effet, les concentrateurs solaires de type cylindro-parabolique sont actuellement les plus répandus et abordables sur le marché. Leur géométrie modulaire rend chaque unité indépendante de l'autre et permet d'augmenter progressivement la production d'une centrale en ajoutant des unités. Or, puisqu'ils ne concentrent les rayons du soleil que dans un axe, ces systèmes permettent une concentration des rayons du soleil moins importante que les tours solaires et que les antennes paraboliques. Ce faisant, des températures moins élevées sont généralement possibles en utilisant des concentrateurs cylindro-paraboliques, ce qui rend le

reformage solaire plus complexe. De plus la fine zone focale de ces concentrateurs oblige les réacteurs utilisés d'être très petits, ce qui implique d'autres défis au niveau de la gestion des pertes thermique.

1.2. Définition du projet de recherche

Pour stocker l'énergie solaire efficacement, il est convenu qu'à court et moyen terme, le reformage du gaz naturel en hydrogène est une voie prometteuse. Les recherches faites dans le passé ont permis de prouver la faisabilité de ce concept, mais aucun des projets n'a atteint le stade de développement commercial, en partie en raison des coûts important des concentrateurs solaires employés, soit les antennes paraboliques et les tours solaires. L'utilisation de concentrateurs cylindro-paraboliques abordables et rependus sur le marché pour le reformage solaire pourrait permettre une implémentation commerciale de la technologie. Or, les faibles concentrations atteignables avec ces concentrateurs tout comme la faible dimension de leur zone focale amène des défis de gestion d'énergie.

Pour combler ce manque dans le domaine de l'énergie, le présent projet de recherche vise donc à produire les premiers réacteurs solaires capables de s'intégrer efficacement sur des concentrateurs cylindro-paraboliques abordables déjà déployés commercialement.

1.3. Objectifs du projet de recherche

Compte tenu des éléments précédemment mentionnés, l'objectif général du projet peut être énoncé de la façon suivante :

Concevoir et tester un microréacteur solaire capable de reformer le méthane en hydrogène à partir d'énergie solaire concentrée par un collecteur cylindro-parabolique.

L'atteinte de cet objectif principal sera assurée par la réussite des objectifs secondaires suivants :

1. Modéliser les performances d'un réacteur solaire en fonction, des systèmes d'isolation utilisés pour toute sa plage d'opération.

2. Synthétiser des catalyseurs capables d'accomplir la réaction de reformage à une vitesse appropriée à des températures atteignables sur un réacteur solaire.
3. Concevoir et fabriquer un réacteur fait de plaques 2D jointes par collage par diffusion.
4. Valider la performance, l'étanchéité et l'intégration thermique de tous les systèmes en laboratoire.
5. Tester le prototype en conditions réelles pour la synthèse de l'hydrogène à partir du méthane.

1.4. Contributions originales

Le présent projet contribue originalement au domaine de l'ingénierie de la façon suivante :

1. Présentation du premier microréacteur solaire capable de compléter la réaction de reformage entièrement dans un même système.
2. Nouvelle méthode de gestion des pertes énergétiques à haute température pour réutilisation dans les sous-systèmes endothermique à faible température (brevet provisoire déposé).
3. Modèle présentant l'impact de la concentration solaire sur l'efficacité d'un système intégré pour le reformage solaire.
4. Analyse économique sur le reformage solaire employant des concentrateurs cylindro-paraboliques.

1.5. Plan du document

La suite du présent document se divise en 2 chapitres. Le chapitre 2 débute par une courte analyse économique justifiant l'utilisation d'énergie solaire pour le reformage du gaz naturel et présente ensuite les technologies de reformage solaires trouvées dans la littérature. Une analyse des types de concentrateurs solaires est ensuite faite avec une emphase sur les concentrateurs cylindro-paraboliques. Le chapitre se termine par une analyse des technologies de réacteurs les plus susceptibles d'être implémentés sur les concentrateurs de type cylindro-paraboliques. Le chapitre 3 présente un article soumis pour révision détaillant le processus de conception et de modélisation d'un réacteur solaire pour le reformage du gaz naturel. L'article

se termine par une étude de l'efficacité du système en fonction de son point d'opération et une analyse économique du système complet.

CHAPITRE 2

ÉTAT DE L'ART

Les réacteurs solaires chevauchent deux grandes disciplines, soit le génie mécanique et le génie chimique. D'un côté, le génie mécanique permet d'évaluer les facteurs reliés au transfert de chaleur, aux pertes par radiation, au contrôle assisté par ordinateur et autres, alors que le génie chimique concerne ici l'activité catalytique, la thermodynamique du procédé et les problèmes de compatibilité des réactifs et des produits avec l'environnement. De plus, le domaine de l'énergie est étroitement lié au contexte économique dans lequel les technologies évoluent. Ainsi, la première section de l'état de l'art présente les raisons économiques justifiant le reformage solaire du méthane. La deuxième résume les raisons thermodynamiques et cinétiques obligeant à aller à haute température. La section suivante consiste en un recensement partiel des reformeurs solaires présents dans la littérature et de concentrateurs solaires qui leur sont associés. Enfin, la dernière section présente les processeurs fluidiques dans la littérature et leur apport potentiel dans le monde des reformeurs solaires.

L'état de l'art permettra de comprendre les défis reliés au reformage solaire et les raisons motivant le projet à utiliser une approche de microréacteurs intégrés sur des concentrateurs cylindro-paraboliques pour la production de combustible solaire.

2.1. Analyse économique

Malgré les pressions publiques et les incitatifs gouvernementaux pour rendre les procédés plus propres, le coût de l'énergie reste un facteur prépondérant dans le choix des technologies. Ce constat est aussi vrai pour la production de l'hydrogène. Il est donc nécessaire, pour qu'une technologie soit adoptée, qu'elle soit compétitive d'un point de vue financier. C'est pourquoi une analyse économique a été faite par notre groupe en début d'année 2016 pour comparer le coût de production de l'hydrogène synthétisé par reformage solaire et l'hydrogène produite dans des usines conventionnelles brûlant une part du méthane d'apport pour générer la chaleur nécessaire à la réaction.

Cette étude s'inspire grandement de deux études menées aux États-Unis par le *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) [3, 6] et utilisant les outils de simulation économique pour l'hydrogène (H2A) et l'énergie solaire (SAM). En se basant grandement sur les mêmes hypothèses, les graphiques de la Figure 2.2 et de la Figure 2.3 ont été tracés. Ces graphiques comparent le coût de production de l'hydrogène par reformage solaire à celui de la production par reformage conventionnel. Le rapport de coût obtenu appelé coût relatif est tracé en fonction de l'efficacité du système solaire et évalué pour des coûts du gaz naturel de 2 et 8 dollars américains (US\$) par MBTU. Cet exercice est fait pour un scénario optimiste et un scénario pessimiste. Dans le scénario optimiste, le prix des concentrateurs cylindroparaboliques étaient évalués à 300 US\$/m² comparativement à 500 US\$/m² pour le scénario pessimiste. Ces coûts comportent la totalité du système solaire en plus de l'installation. Dans le pire scénario, une efficacité de conversion de l'énergie solaire à chimique d'environ 30 % est nécessaire pour que la voie solaire soit aussi abordable que la voie conventionnelle. Plus le gaz naturel est cher et plus les panneaux sont abordables, moins l'efficacité du système se doit d'être élevée pour que le reformage solaire soit avantageux. Cette tendance est due au fait que passée une efficacité donnée, le coût du méthane devient prépondérant par rapport aux coûts en capitaux de l'usine, lesquels sont aussi proportionnels à l'efficacité du système. Pour fin de comparaison, la Figure 2.1 présente le coût du gaz naturel dans les dernières années.



Figure 2.1: Historique du prix du gaz naturel en USD/MBTU) Amérique du nord dans les dernières années selon Markets Insiders [7]

Une grande portion de l'économie générée par l'utilisation d'énergie solaire est donc associée à la diminution de la quantité de gaz naturel nécessaire pour générer la même quantité d'hydrogène. Ainsi, quand les coûts en capitaux de l'usine solaire deviennent comparables à ceux de l'usine conventionnelle, la solution solaire devient avantageuse.

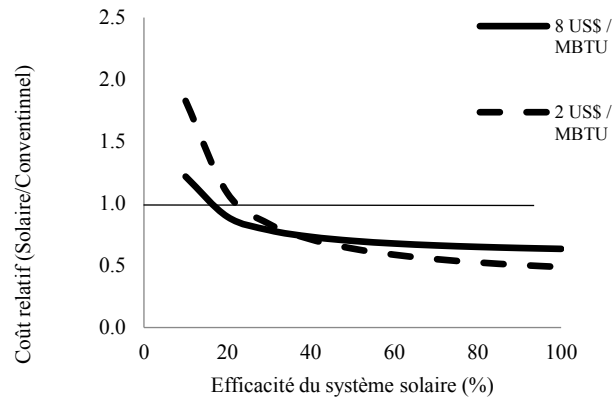


Figure 2.2: Coût relatif de la production d'hydrogène par voie solaire pour des concentrateurs à 300 US\$/m²

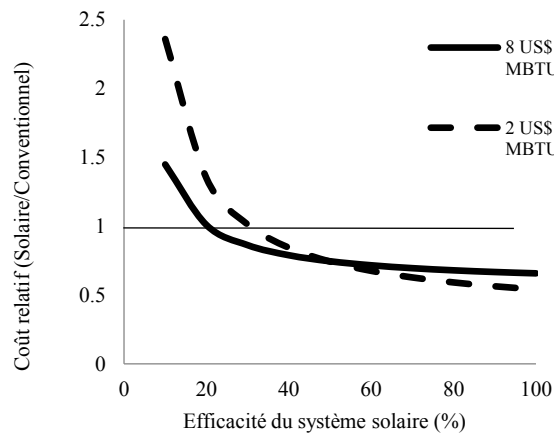


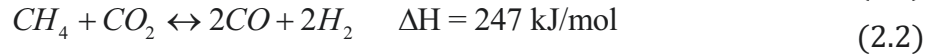
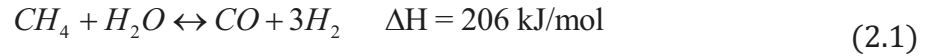
Figure 2.3: Coût relatif de la production d'hydrogène par voie solaire pour des concentrateurs à 500 US\$/m²

Il semble donc possible d'un point de vue économique que le reformage solaire soit avantageux par rapport aux méthodes conventionnelles. Des défis relatifs à la conception du système restent cependant à relever avant qu'une commercialisation soit possible.

2.2. Reformage du gaz naturel

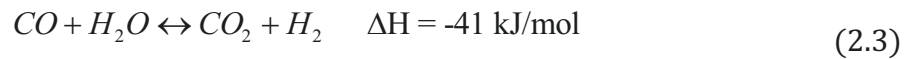
Le reformage du méthane peut se faire en utilisant un mélange de vapeur et de méthane ou un mélange de dioxyde de carbone et de méthane. On appellera la première réaction le reformage

à la vapeur (SMR), alors que la seconde sera dite reformage à sec (DMR). Les réactions sont représentées par les équations 2.1 et 2.2 :

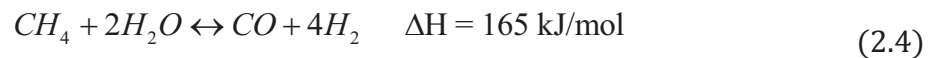


Ici, ΔH représente le changement l'enthalpie de réaction. Dans les deux cas, la réaction est endothermique et nécessite donc l'apport d'une source externe d'énergie.

Si l'objectif est la création d'hydrogène, les produits du reformage peuvent subir une deuxième transformation dans le but d'accroître la quantité d'hydrogène produite par unité de méthane consommée. Cette réaction, appelée réaction de Dussan ou Water Gas Shift (WGS) consiste en une oxydation du monoxyde de carbone contenu dans le gaz de synthèse. Puisque l'oxygène servant à oxyder le monoxyde de carbone provient de l'eau, une molécule de dihydrogène est libérée pour chaque molécule de monoxyde de carbone oxidée. L'équation 3 représente la réaction de Dussan.



On observe que cette réaction est moyennement exothermique, libérant 41 kJ/mol_{CH₄}. L'équation 4 présente la réaction globale de reformage du méthane suivie de la réaction de Dussan.



La Figure 2.4 schématise le procédé de reformage du méthane pour la synthèse d'hydrogène.

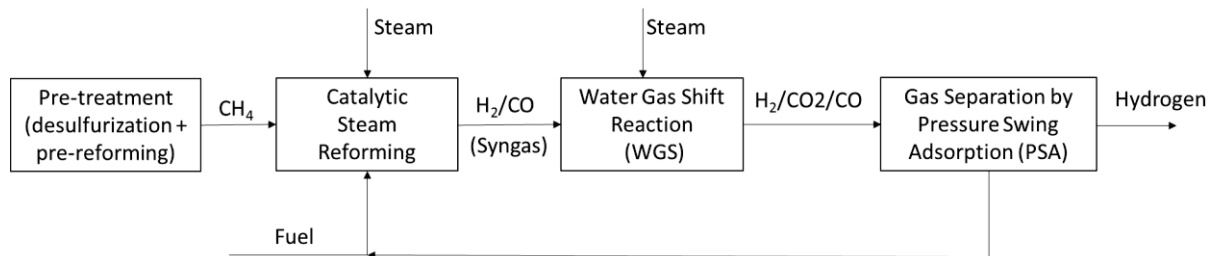


Figure 2.4: Schéma bloc de la production d'hydrogène par le reformage à la vapeur du méthane (adapté de [1])

On observe que le produit de base utilisé ici est un hydrocarbure quelconque ayant été prétraité. Par ailleurs, les deux réactions principales nécessitent un apport de vapeur. Pour le

reformage du méthane, un ratio $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ d'environ 3 est typiquement maintenu pour obtenir une conversion du méthane élevée et une sélectivité intéressante [8]. Un excès de vapeur est aussi généralement requis lors de la réaction de Dussan pour accroître le niveau de conversion et réduire le dépôt de carbone [9], [10].

La réaction 4 étant réversible, son état à l'équilibre dépendra de différents paramètres tels que la pression, la température et le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ des réactifs [11]. Comme le montre la Figure 2.5, une température élevée, une faible pression ainsi qu'un ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ élevé favorisera la conversion complète du méthane lors du reformage à la vapeur. Pour sa part, la Figure 2.6 présente l'équilibre thermodynamique du reformage à la vapeur du méthane sous des conditions spécifiques. On observe une conversion quasi complète du méthane aux alentours de 775°C . Par ailleurs, on observe une légère formation de CO_2 , ce qui ne représente aucun problème dans une optique de production d'hydrogène.

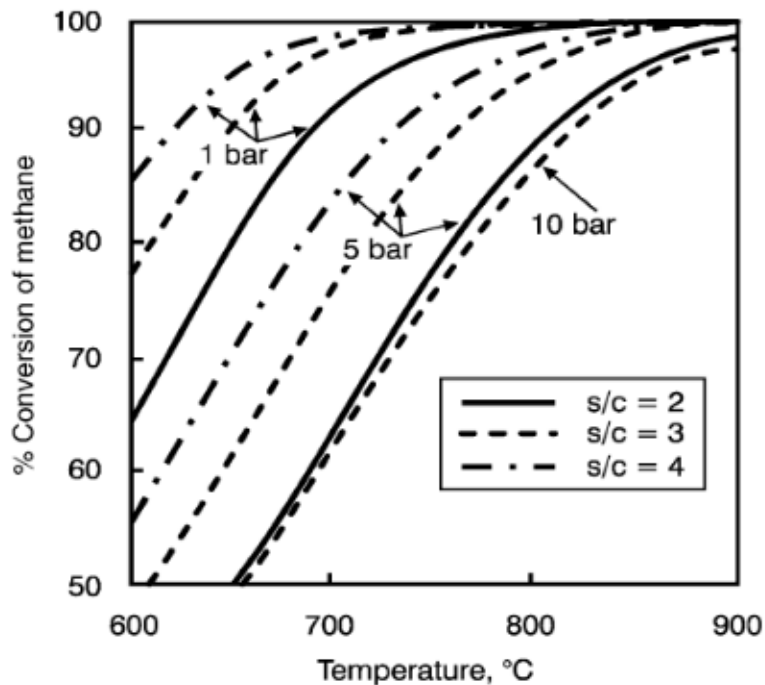


Figure 2.5: Conversion du méthane à l'équilibre pour le reformage à la vapeur du méthane pour différentes pressions, températures et rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ [11]

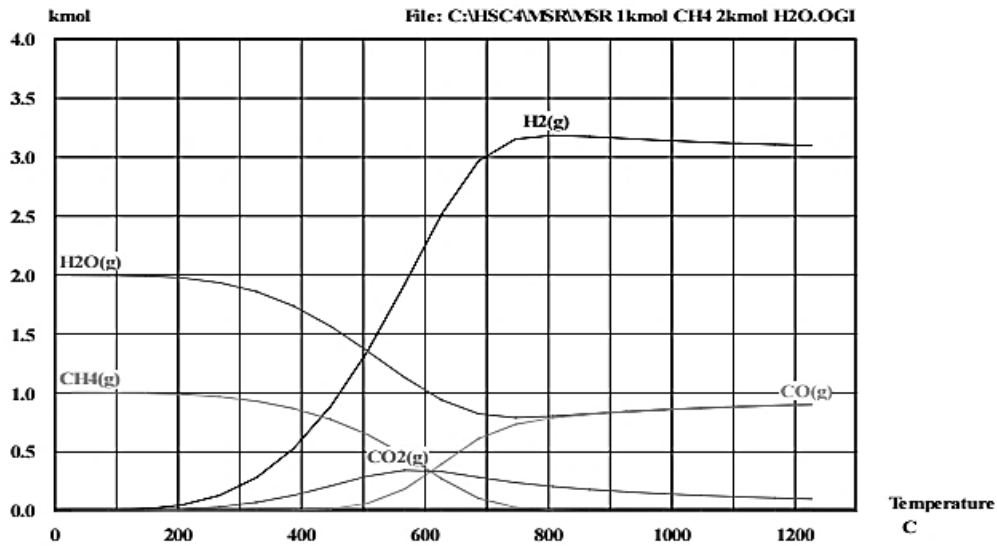


Figure 2.6: Équilibre thermodynamique pour le reformage du méthane à 1 atm et $H_2O/CH_4 = 2$ [8]

Bien que l'équilibre thermodynamique suggère une conversion presque complète du méthane au-delà de 775°C , il est nécessaire d'employer des catalyseurs pour activer la réaction et atteindre l'équilibre dans un délai raisonnable. De plus, l'équilibre thermodynamique montre que le concentrateur solaire utilisé devra permettre l'atteinte d'une température supérieure à 775°C efficacement.

2.3. Reformeurs solaires et concentrateurs employés

Comme mentionné précédemment, le reformage du méthane nécessite une température élevée et c'est pourquoi une concentration élevée des rayons solaires est préférable. Les tours solaires et les antennes paraboliques sont donc des plus aptes à remplir cette tâche efficacement et c'est pourquoi on les retrouve plus souvent pour ce genre d'applications.

Par exemple, le projet ASTERIX est une des plus vieilles tentatives de reformage solaire [12]. Ce dernier utilise le système de tour solaire refroidie à l'air pour acheminer l'énergie thermique à 1000°C à une unité au sol dans laquelle est fait le reformage. Comme il a été mentionné, les tours solaires sont capables d'atteindre des concentrations élevées. De plus, il s'agit à présent d'une des méthodes les plus abordables pour concentrer les rayons du soleil. Cela dit, leur implantation constitue souvent des projets de très grande envergure, ce qui rend

leur utilisation plus risquée alors que le marché n'est pas encore développé. Cette approche semble aussi difficilement applicable pour des applications distribuées.

Deux autres projets utilisant une tour solaire comme concentrateur sont le projet SOLREF (DLR, WIS, ETH) [13] et le projet du Weizmann Institute of Sciences (WIS) en Israël [14]. À la différence du projet ASTERIX qui achemine l'énergie thermique à un reformeur au sol, ces deux réacteurs utilisant aussi une tour solaire sont capables de donner lieu à la réaction chimique à même l'absorbeur (Figure 2.7). Le projet SOLREF se situant à près de 3,5 millions d'euros visait une implémentation à l'échelle du mégawatt, bien que peu de documentation sur le sujet ne soit apparue après 2010. Pour sa part, le projet du WIS publia en 2011 un article sur le reformage à sec du méthane dans son réacteur DIAPR [15].

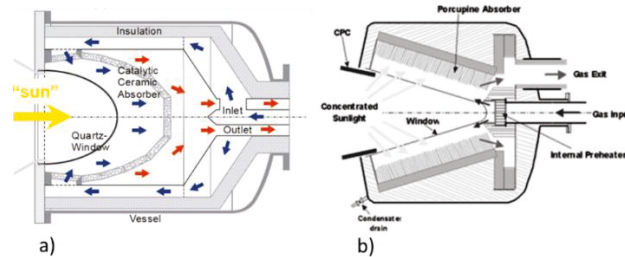


Figure 2.7: Schémas des réacteurs (a) SOLREF [13] et (b) DIAPR [14]

L'utilisation d'une antenne parabolique est aussi une façon efficace d'atteindre les températures nécessaires au reformage. Un exemple serait celui du projet CAESAR [16]. Ce dernier utilise un réacteur/absorbeur volumétrique monté sur le point focal d'une antenne parabolique et accuse une efficacité de conversion de l'ordre de 50%. À l'époque, des problèmes de craquement et de désactivation du réacteur devaient être réglés pour permettre une opération à long terme du réacteur [17].

Dans un projet en partenariat avec le département de l'énergie des États-Unis (DOE), le Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) a créé un prototype de réacteur-récepteur implémenté sur antenne parabolique et ayant une efficacité de l'ordre de 70% [18]. Le prototype d'une dizaine de kW serait approprié autant à une production distribuée que centralisée et, selon les dires du PNNL, commercialisable d'ici 2020. Bien que performant et proche d'un état commercialisable, le réacteur du PNNL, comme la majorité des autres, est peu intégré (Figure 2.8). En effet, toutes les réactions et procédés nécessaires au reformage ont

lieu dans le système, mais d'un point de vue géométrique, l'ensemble est constitué d'une multitude de sous-systèmes individuels joints ensemble par des connecteurs. Le montage étant relativement complexe, il s'annonce donc difficile de diminuer le coût de celui-ci, même pour de grands volumes de production. Les concentrateurs paraboliques sont disponibles à l'échelle de quelques kW, ce qui les rend parfaits pour une application distribuée. Le défi réside cependant dans la diminution du coût des collecteurs, ceux-ci étant généralement plus coûteux en raison de leur deuxième axe de rotation et moins répandus industriellement.

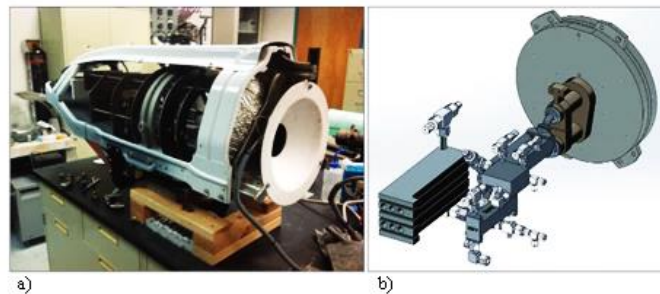


Figure 2.8: a) Photo du réacteur STARTS du PNNL b) schéma du réseau d'échangeur de chaleur [18]

Une autre façon intéressante de concentrer les rayons du soleil est le concentrateur cylindro-parabolique (Figure 2.9). En ce qui concerne ces systèmes, le fait qu'ils ne concentrent et suivent les rayons du soleil que dans un axe les rend très simples et abordables. Ces deux avantages leur ont permis de bien s'établir commercialement, mais ils connaissent toutefois des défis inhérents à la faible température pouvant être atteinte à leur focus [19].



Figure 2.9: Exemple de concentrateur cylindro-parabolique commercial [20]

Pour augmenter la température atteignable par un concentrateur cylindro-parabolique, il est cependant possible d'ajouter un système de concentration optique secondaire au système

existant. On retrouve par exemple des systèmes avec des concentrateur primaire statique dotés d'une optique secondaire à deux axes [22], des systèmes à concentrateur primaire à axe de rotation unique avec des miroirs ou des lentilles secondaires à axe de rotation unique [23] ou encore, des concentrateurs à deux axes avec optique secondaire statique [24]. Munis de concentrateurs secondaires semblables, des concentrateurs paraboliques peuvent donc atteindre des concentrations adéquates pour pouvoir procéder au reformage. Par exemple, Cooper et al. utilisent une lentille concentratrice secondaire montée sur un creux parabolique pour concentrer la lumière jusqu'à 600 fois [26]. Cette approche transforme cependant la ligne focale du concentrateur cylindro-parabolique en une série de points focaux à haute intensité le long de l'axe du concentrateur. Ceci a pour effet de réduire encore plus la taille des réacteurs devant être conçus, mais permet d'augmenter leur densité de puissance.

Ainsi, si l'approche privilégiée est d'utiliser un concentrateur cylindro-parabolique, une architecture de reformeur compacte est nécessaire pour traiter la réaction SMR aux points focaux. Une conception appropriée est aussi nécessaire pour réduire la perte de chaleur élevée généralement associée à la miniaturisation.

Bref, les réacteurs solaires actuels sont d'ordre général installés sur des collecteurs de type tour solaire ou antenne parabolique. Or, les tours solaires sont difficilement implémentées à petite échelle, alors que les antennes paraboliques sont généralement plus coûteuses [21]. Les concentrateurs de types cylindro-paraboliques pour leur part sont beaucoup plus abordables mais viennent avec le désavantage qu'ils permettent des concentrations solaires moins élevées et que leur point focal est relativement petit. Une architecture de type microréacteur, facilement fabriquée en série, ayant une géométrie intégrée, réduisant les coûts de fabrication et le volume du système pour une même puissance serait donc des plus intéressantes. Une communauté dans laquelle on retrouve des systèmes semblables est celle des processeurs à combustibles et des microréacteurs.

2.4. *Fuel Processors* et microréacteurs

Comme mentionné dans la section précédente, pour être optimales, les réacteurs produits devront être abordables, et fonctionner sous une faible concentration solaire pour être implémentés sur des concentrateurs cylindro-paraboliques. Une architecture de type microréacteur semble parfaitement répondre à ces critères. Conséquemment, la présente section fait état des travaux dans le domaine des microréacteurs et d'un dérivé proche, les *fuel processor*.

L'appellation *fuel processor* est applicable à un système pouvant performer plusieurs réactions chimiques à partir d'un combustible. À titre d'exemple, la Figure 2.10 présente un système reformant l'éthanol pour la production d'hydrogène et la production d'électricité via une pile à combustible. Un système intégrant certaines des fonctionnalités présentées pourrait être considéré comme un processeur.

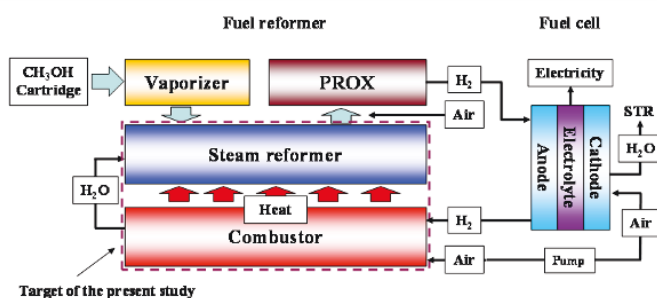


Figure 2.10: Exemple de composantes d'un fuel processor [22]

Selon Grote et al. [23], les systèmes de piles à combustibles comprenant des reformeurs à la vapeur ont un potentiel élevé pour la production d'énergie auxiliaire fixe ou mobile. Aux dires des auteurs, les réacteurs munis d'échangeurs de chaleur avec revêtement catalytique jouissent de l'avantage d'un plus grand flux de chaleur par unité de volume du système.

Suivant cette approche, Grote et al. [23] présentent un processeur de 10 kW pour le reformage du diesel (Figure 2.11). Une fois reformés, les produits passent dans un échangeur de chaleur où ils donnent une partie de leur chaleur pour surchauffer la vapeur entrant dans le reformeur. Suite à sa sortie de l'échangeur, le reformat entre dans un autre réacteur, où le monoxyde de carbone sera oxydé. Suite à cela, le gaz subira une oxydation préférentielle lui permettant de se débarrasser presque totalement de son monoxyde de carbone, libérant l'énergie permettant la vaporisation de l'eau servant au reformage. On observe ici une interaction importante entre les sous-systèmes.

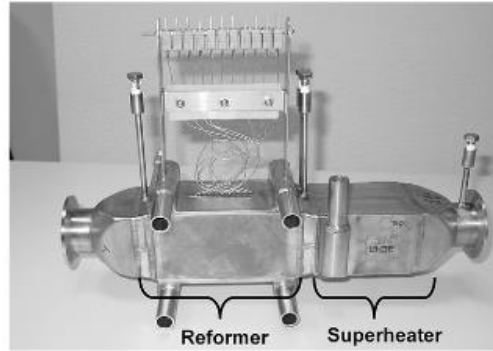


Figure 2.11: Reformeur pour diesel [23]

Un exemple éloquent du niveau d'intégration des processeurs à combustible est celui de la micro-usine de l'université de Sidney [24]. La Figure 2.12 schématise l'ensemble du procédé de reformage du méthane utilisé pour alimenter une pile à combustible de 15 kW_e.

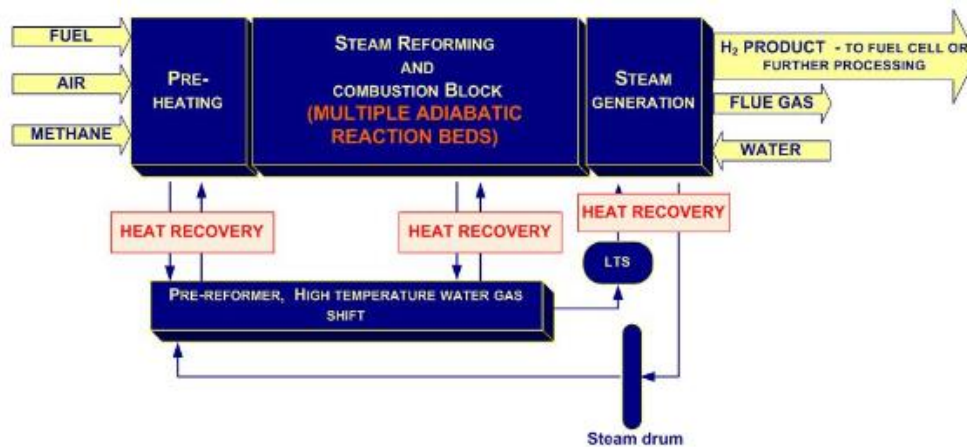


Figure 2.12: Schéma du procédé de reformage de la micro-usine de l'université de Sidney [24]

Ici, chaque perte provenant d'une réaction endothermique ou du refroidissement d'un produit sert de source d'énergie à une réaction subséquente. Selon les dires de l'auteur, l'efficacité atteignable prédite avec cette configuration est supérieure à 95% de l'efficacité maximale thermodynamique et augmente avec la taille du système.

Les réactions de reformage de Dussan et de combustion sont ici effectuées dans un monolithe de catalyseur, ce qui aurait pour effet de réduire les pertes de charge. À la Figure 2.13, sont présentés les principaux composants, soient le bloc principal, contenant le reformeur, les chambres de combustion et l'évaporateur, le réservoir à vapeur, le module pour la réaction de Dussan à basse température et finalement le module comportant le pré-reformeur et l'unité pour la réaction de Dussan à haute température.

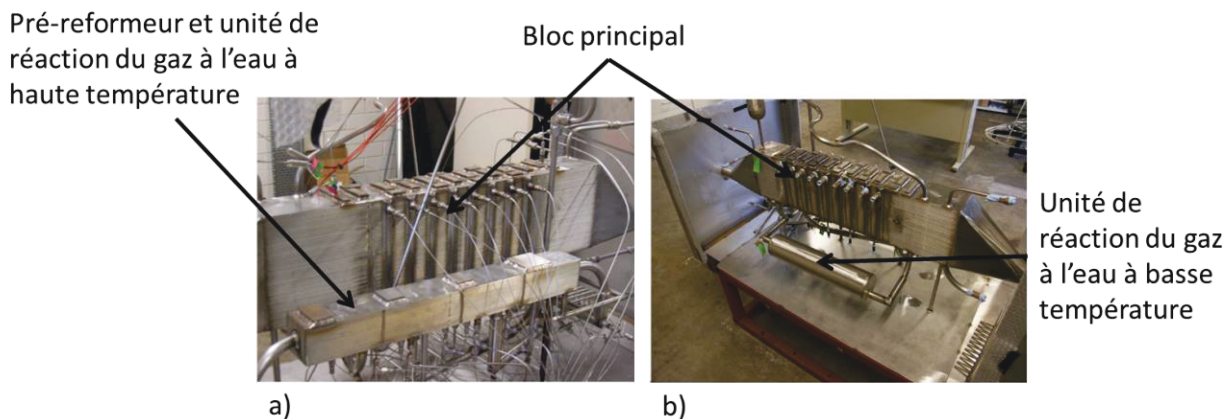


Figure 2.13: Micro-usine de l'université de Sidney [24]

Au total, le bloc principal est constitué de 9 réacteurs, 10 chambres de combustion et 11 échangeurs de chaleur. Les auteurs envisagent eux aussi d'utiliser les gaz non catalysés par la pile à combustible pour la combustion dans le reformeur, mais l'usine pourrait aussi être couplée avec d'autres post-procédés, pour la synthèse de combustibles liquides, tels que le méthanol et des liquides de Fischer-Tropsch, ou pour la synthèse d'ammoniaque.

En somme, les auteurs voient dans ce design un potentiel de diminution des coûts de production des micro-usines. Par ailleurs, il serait facile d'augmenter la capacité de production des usines en augmentant le nombre d'unités, permettant ainsi à l'usine de croître en parallèle avec la demande. Ce faisant, le risque de construire de grandes installations impliquant un investissement initial important est diminué.

La méthode de fabrication employée pour fabriquer les blocs principaux est empruntée aux "Printed Circuit Heat Exchangers (PCHes)" dans laquelle des plaques comportant des canaux usinés chimiquement sont assemblées par collage par diffusion. La Figure 2.14 schématise cette approche dans laquelle une succession de plaques d'échangeur de chaleur sont superposées en alternance. Un des intérêts de cette approche est qu'elle permet de fabriquer à grand volume une série de plaque identiques ce qui réduit grandement le coût de fabrication.

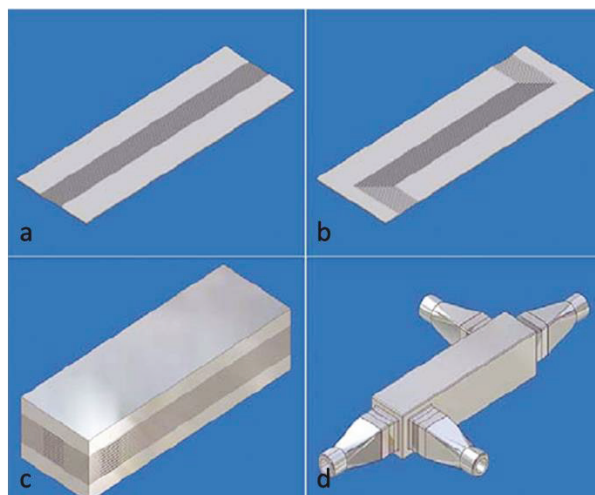


Figure 2.14: Échangeur de chaleur fait par superposition de plaque, a) plaque texturée du côté chaud, b) plaque texturée du côté froid, c) cœur de l'échangeur de chaleur fait par superposition de plaques 'chaude' et 'froide', d) échangeur de chaleur avec les collecteurs[25].

Bien que l'usine de l'université de Sidney soit un exemple des plus éloquents de l'intégration atteignable avec les processeurs fluidiques, plusieurs autres exemples sont présents dans la littérature. Ceux-ci serviront généralement au reformage du méthane [26],[18] ou de certains hydrocarbures liquides tels que le diesel, le méthanol, l'éthanol et autres [23],[27],[28],[29].

2.5. Microréacteurs

Les processeurs fluidiques empruntent beaucoup de technologies propres aux microréacteurs. Le but de cette section n'est pas de faire une analyse exhaustive des microréacteurs dans la littérature, mais plutôt de faire un survol des avantages et désavantages inhérents à la miniaturisation des procédés.

Un exemple éloquent de la force des microréacteurs est présenté à la Figure 2.15 [30]. Utilisant un tel concept, il serait possible de modifier en temps réel les paramètres de la réaction et d'optimiser les procédés de synthèse. Comme on l'observe à la Figure 2.15-b, plusieurs opérations sont effectuées à même un seul étage de réacteur gravée dans un substrat de silicium. Ainsi il est possible de générer de complexes systèmes réactionnels en seulement quelques étapes de fabrication.

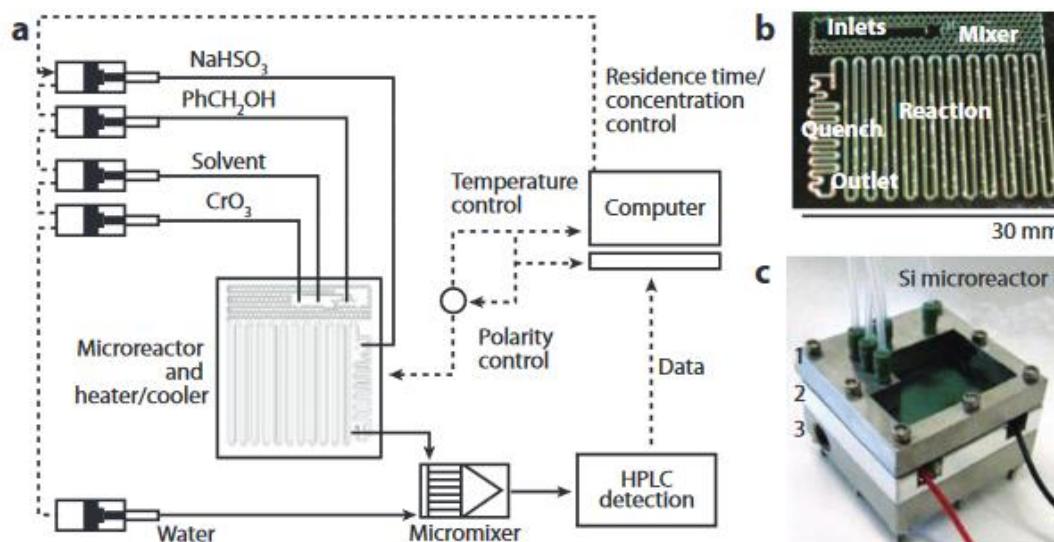


Figure 2.15: Plateforme utilisant un microréacteur en silicium pour l'optimisation de réaction chimique [30]

Avantages

La science des microréacteurs est relativement jeune et son avènement découle en partie des technologies développées pour la microélectronique [31], [32]. Parmi les avantages des microréacteurs, on retrouve les suivants [31], [32] :

1. Transferts de chaleur accrus dans les micros canaux fluidiques
2. Taux de conversion plus élevés que pour des procédés en lot conventionnels rapportés dans la littérature
3. Rapport surface/volume accru
4. Transport de masse accru
5. Facilité à contrôler l'ensemble des paramètres de la réaction
6. Facilité d'automatisation
7. Facilité à isoler des cellules défectueuses de l'usine sans arrêter la production en entier
8. Plus sécuritaire pour la synthèse de produits réactifs
9. Flexibilité et facilité à ajuster à la taille de production désirée
10. Optimisation des réactions facile en permettant un contrôle en temps réel

L'impact du rapport surface volume est particulièrement intéressant pour la catalyse hétérogène. À titre d'exemple, pour le reformage du méthane, il a été démontré que l'utilisation de billettes de quelques millimètres de diamètre, comme il est généralement d'usage dans les reformeurs tubulaires, implique une faible activité spécifique des catalyseurs. En effet, seul l'extérieur des billettes de 2 mm participe à la réaction, si bien que seulement 3% de la masse du catalyseur serait réellement active (Xu et Froment (1989a, b) dans [24]). Il

serait ainsi possible de réduire de deux ordres de grandeur la taille des réacteurs en augmentant l'efficacité des catalyseurs à près de 100% seulement en réduisant la taille des billettes sans même modifier la réactivité des catalyseurs [24]. Dans les applications traditionnelles, cette pratique n'est pas possible en raison des pertes de charge qu'implique la diminution de la taille des particules. Or, dans un microréacteur, il devient possible de paralléliser plusieurs lits de catalyseurs plus courts pour diminuer les pertes de charge. Comme mentionné précédemment, ce rapport surface/volume élevé permet aussi un échange de chaleur important par unité de volume du réacteur (échangeur de chaleur planaire).

Désavantages

Bien entendu, la miniaturisation des procédés peut avoir un impact négatif et certain défis supplémentaires peuvent survenir.

En premier lieu, l'augmentation du rapport surface/volume peut impliquer une plus grande surface exposée à l'environnement par unité de puissance du réacteur. Ce faisant, une attention particulière doit être portée à l'isolation du système quand il est utilisé à haute température. L'incidence du rapport surface/volume peut aussi se traduire en une augmentation des pertes visqueuses dans les conduites. Un optimum doit donc être trouvé entre le gain que procure le parallélisme des réacteurs et les pénalités que procurent les pertes visqueuses.

En deuxième lieu, il est généralement possible de négliger la conduction axiale dans les conduites et échangeurs de chaleur à l'échelle macroscopique. Or, la miniaturisation d'un système peut impliquer une augmentation de la conduction axiale dans les structures par rapport au débit de fluide transporté dans celles-ci. Il peut ainsi être difficile de découpler complètement chaque système l'un de l'autre, obligeant à considérer le système complet comme un ensemble de composantes thermiquement liées.

2.6. Conclusion

À la lumière de ce qui a été présenté, il est de circonstance de coupler la production d'hydrogène ou autres combustibles à une source d'énergie renouvelable, notamment l'énergie solaire. L'énergie solaire concentrée, en plus d'être disponible, permet d'atteindre les

températures nécessaires à l'équilibre thermodynamique et à la cinétique réactionnelle nécessaire au reformage du méthane. Par ailleurs, l'implantation réaliste d'une technologie permettant le reformage solaire du méthane doit passer par l'utilisation de concentrateurs à faible coût déjà disponibles commercialement et les concentrateurs cylindro-paraboliques répondent parfaitement à ce critère. Pour implémenter des réacteurs sur des concentrateurs cylindro-paraboliques, ceux-ci se doivent d'être abordables et d'être fonctionnels à faible concentration et les microréacteurs et *fuel processors* semblent parfaitement adaptés à ces requis, car ils permettent une gestion intégrée des flux de chaleur et une densité de puissance élevée. Ce faisant, des réacteurs pouvant être facilement fabriqués en série à partir de matériaux et catalyseurs ordinaires, et utilisés sur des concentrateurs cylindro-paraboliques, semblent des plus pertinents à implanter dans une économie de l'hydrogène.

CHAPITRE 3

CONCEPTION ET TEST D'UN MICRORÉACTEUR SOLAIRE INTÉGRÉ POUR LA GÉNÉRATION D'HYDROGÈNE PROPRE VIA LE REFORMAGE À LA VAPEUR DU MÉTHANE

Avant-propos

Auteurs et affiliation :

- J.-F. Dufault : étudiant à la maîtrise, Université de Sherbrooke, Département de génie mécanique
- I. E. Achouri : étudiante au postdoctorat, Université de Sherbrooke, Département de génie chimique et biotechnologique
- N. Abatzoglou : professeur, Université de Sherbrooke, Département de génie chimique et biotechnologique
- N. Braidy : professeur, Université de Sherbrooke, Département de génie chimique et biotechnologique
- L. G. Fréchette : professeur, Université de Sherbrooke, Département de génie mécanique
- M. Picard : professeur, Université de Sherbrooke, Département de génie mécanique

Date de soumission : 04-10-2017

État de l'acceptation : corrections soumises

Revue : Energy

Titre français :

Microréacteur solaire intégré pour la génération d'hydrogène propre via le reformage à la vapeur du méthane

Contribution au document :

Cet article contribue au mémoire en présentant la méthodologie de conception du microréacteur, le modèle détaillé utilisé pour calculer l'efficacité du système, les tests en laboratoire ainsi que l'analyse économique effectuée pour le reformage solaire. L'article

permet de conclure si l'approche proposée est envisageable dans une économie de l'hydrogène.

Résumé français :

Une approche prometteuse pour récolter l'énergie solaire à faible coût consiste à reformer le gaz naturel en hydrogène. Pour obtenir une production rentable, les unités de reformage modulaires et compactes sont conçues pour s'adapter aux concentrateurs cylindro-paraboliques commerciaux. Cet article présente une nouvelle architecture de microréacteurs solaires pour la production d'hydrogène à bas prix par reformage solaire du méthane. En utilisant des techniques de microfabrication pour créer des réseaux de canaux tridimensionnels dans des plaques jointes par collage par diffusion, tous les sous-processus requis pour le reformage du méthane sont intégrés dans une petite unité, ce qui les rend adéquats pour être intégrés sur des concentrateurs cylindro-paraboliques. L'architecture compacte permet également d'utiliser un concentrateur secondaire pour créer de petits points focaux d'intensité solaire plus élevée et atteindre une température plus élevée avec un rendement supérieur. L'intégration monolithique des sous-processus permet la récupération de la chaleur perdue par les processus à haute température via les autres processus endothermiques à basse température, tels que la vaporisation d'eau et le préchauffage des réactifs. Un modèle de système prévoit une efficacité maximale de 60% pour une faible concentration de 300X. Un démonstrateur en acier inoxydable de 4,5 W a été testé en laboratoire et présente une conversion complète du méthane pour des températures supérieures à 850 °C pour une vitesse spatiale de 35 000 ml/h*ml_{cat}. L'analyse économique prédit un coût moindre de l'hydrogène solaire en utilisant cette technologie que le reformage conventionnel lorsque le gaz naturel dépasse 2 USD/MBtu.

Integrated Solar Micro-Reactor for Renewable Hydrogen Generation via Steam Methane Reforming

Jean-François Dufault, Ines Esma Achouri, Nicolas Abatzoglou, Nadi Braidy, Luc G. Fréchette, Mathieu Picard

3.1. Abstract

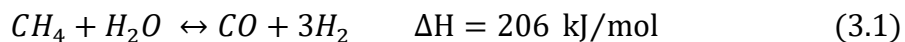
A promising approach to harvest solar energy at low costs is to reform natural gas into hydrogen. To achieve cost effective production, modular and compact reforming units are designed to fit on low-cost parabolic troughs. This paper presents a novel solar micro-reactor architecture for cheap hydrogen production by solar methane reforming. Using microfabrication techniques to create three-dimensional channel networks in diffusion-bonded plates, all the sub-processes required for methane reforming are integrated in a small unit, which is well suited for implementation on low-cost, field-proves parabolic troughs. The compact architecture also allows using secondary concentrator to create small spots of higher solar intensity and reach higher temperature at high efficiency. Monolithic integration of the sub-processes allows heat recovery from the high temperature reaction to the lower temperature endothermic processes such as water vaporization and reagent preheating. A system model predicts a peak efficiency of 60% for a low concentration of 300X. A 4.5W stainless steel demonstrator is tested in laboratory and presents a complete methane conversion for temperatures over 850°C for a space velocity of 35 000 ml/h*mlcat. The economic analysis predicts a lower cost of solar hydrogen using this technology than conventional reforming when natural gas goes over 2 USD/MBtu.

Keywords: Solar reforming, Micro-reactors, Hydrogen production, Integrated solar system, Solar thermal energy

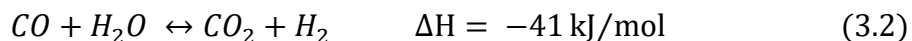
3.2. Introduction

Ten million metric tons of hydrogen are currently consumed every year in the USA, which represents 2% of the national energy consumption. In the next few years, hydrogen consumption is expected to grow up several times to reach an estimated market of 150 billion USD by 2022 [33], [34],[35],[36]. If produced from clean sources, hydrogen could even be an

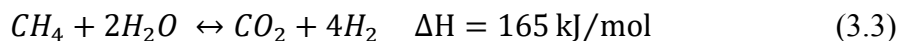
excellent energy carrier in a renewable-energy future, but today's hydrogen mainly comes from fossil fuels because of their low process requirements and high availability. Indeed, nearly 95% of the hydrogen produced currently comes from standard steam methane reforming (SMR) plants [37]. Within these plants, steam is added to methane in a molar ratio ranging from 2 to 5 and heated between 800 and 1000°C [38] to engage the catalytic SMR reaction:



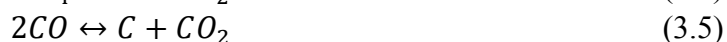
SMR is an endothermic reaction that consumes 206 kJ per mole of processed methane. For hydrogen production purposes, the residual carbon monoxide is further oxidized in the mildly exothermic water gas shift reaction (WGS) to increase the hydrogen release per unit of CH₄:



Within the SMR reactor, both reactions 1 and 2 can occur at the same time, leading to the creation of CO₂ even before the WGS reactor. The global reaction is endothermic and is represented by:



The ratio between the released CO and CO₂ is stated by the thermodynamic equilibrium which mainly depends on temperature, pressure and steam to carbon ratio (S/C). The thermodynamic equilibrium also allows some side reactions such as:



which are undesired. However, the use of excess water in the reagent and appropriate operation temperature can almost eliminate these side reactions. Consequently, they are not considered in the energy balance when dealing with SMR.

Although the thermodynamic equilibrium states final concentrations, a catalyst must be used to accelerate the reaction for commercial applications. These catalysts are mainly nickel based for the SMR reaction and both Fe and Cu-Cr based catalysts for WGS. Both SMR and WGS kinetics are favored by high temperatures, but in comparison to the reforming, CO conversion at equilibrium in WGS is favored by low temperatures [39].

Independently from the final species concentration, the global reaction is endothermic, which means that an external energy source must be provided to maintain the reaction media at constant temperature. For SMR only, that added energy represents up to 26 % of the products' lower heating value (LHV) and 21 % when the reaction is followed by WGS [38]. In conventional SMR plants, this added energy comes from burning a part of the natural gas feed stock. Consequently, substantial feedstock savings can be achieved if the added heat comes from a renewable source. This yields substantial CO₂ emission reductions: from 11.9 kgCO₂/kgH₂ for standard SMR hydrogen [40] to 5.5 kgCO₂/kgH₂ for reforming assisted by renewable energy (assuming a complete methane recuperation in the last case). Furthermore, using a renewable source of energy to complete the SMR reaction can also result in a reduction of the cost of hydrogen, as feedstock represents the biggest part of the hydrogen levelized cost of energy (LCOE), in conventional SMR plants [41].

Solar energy is the source of renewable energy typically considered for SMR as it is an abundant resource and can satisfy the high temperature required for the SMR reaction when concentrated [38]. Solar-aided reforming appears to be a promising candidate for hydrogen production, at least until a completely CO₂-free method become economically viable [38]. However, to achieve commercial success of solar SMR, the technology must be adaptable to a low cost solar concentrator which can be implemented at large scale [38]. Since the early 1980's, several solar SMR systems had been developed for high concentration collectors, such as parabolic dishes (PDs) and solar towers (STs), to achieve the high temperatures required for SMR while minimizing re-radiation losses [42],[43],[44],[45],[46],[47],[48], [49].

For STs, many strategies such as direct volumetric catalytic receiver [45], [46], direct receiver [48] and calorific transport medium [49] have been used and showed good efficiencies and methane conversion. While applicable for large projects, STs come with a high capital cost and significant investment risks. Furthermore, progressive plant scale-up becomes more complicated with STs than with parabolic troughs or dishes. STs also take more land area than parabolic troughs.

For parabolic dishes, the direct catalytic receiver has been mainly used and at least two of them have shown the integration of multiple sub-systems required for SMR such as evaporator, heat exchangers and SMR reactor [44], [50]. One of these projects has also shown that it is feasible to manage the high thermal fluxes of this concentrator on a non-volumetric absorption system using a network of micro channels [51]. The authors claim a 69% efficiency based on the higher heating value (HHV) and an introduction to the market by 2020. However, PDs are currently more expensive and less accepted in the market than parabolic troughs, so parabolic dishes are better adapted for distributed applications [47].

Conversely, parabolic troughs (PTs) offer a better scalability than ST as well as economical prices per thermal kW. It is also the most mature concentrated solar power technology (CSP), accounting for more than 90% of the currently installed CSP capacity [52]. PT has been less considered for SMR application due to the lower temperature generally reached with this technology [47]. Only a few reforming projects have focused on lower temperature reactors for use on these low cost and well-established PT concentrators. For example, hydrogen selective membrane allows lowering the reaction temperature by pushing the equilibrium to the right of equation 3.1 by continuously removing the hydrogen from the reforming products. Although this technology promises good hydrogen quality at low temperatures, a lot of work remains on the membrane fabrication, which display low durability and necessitates the use of expensive materials such as palladium [47].

There is no report of a successful implementation of an SMR reactor directly on the focal line of a parabolic trough . Moreover, no exhaustive studies on the feasibility, efficiency and interest to implement such a technology at high temperature seems to appear in the literature despite the several advantages that it could represent.

In fact, PTs are mainly used for electricity generation. In those systems, solar energy is used to heat a fluid, generally oil [53], which is then used to overheat water to feed a steam cycle. As the other thermal cycles, the efficiency of a steam cycle benefits from high temperatures. However, for technical reasons, the operation temperature of these fields is kept lower than the optimum steam cycle temperature. In Sergio et al. [54], the authors state that the operation

temperature is maintain under 400°C to prevent oil degradation. Camacho et al. [55] state that the operation temperature of such fields mainly depends on the field thermal losses, the Rankine cycle efficiency and the oil pump electricity consumption (which depend on the oil temperature). However, regardless of the other factors, the low concentration of a PT limits the temperature that can be reached with high thermal efficiency, to lower than the optimal reforming temperature.

A secondary concentrator can increase a trough's concentration. This can use a static trough with two-axis-tracked secondary optics [56], a single-axis-tracked trough with single-axis-tracked secondary mirrors or lenses [57], or two-axis-tracked troughs with static secondary optics [58]. Single-axis tracking is much less expensive than two-axis tracking, and when using a perpendicular second axis of concentration, a single-axis-tracked trough with single-axis-tracked secondary optics has been shown to be capable of reaching ample concentration [59], for the temperatures optimal for methane reforming. For example, Cooper et al. uses a secondary concentrator lens mounted on a parabolic trough to concentrate the light up to 600 times [60].

This approach, however, transforms the focal line of the trough to a series of high intensity focal spots along the axis. A compact reformer architecture is then needed to process the SMR reaction at the focal spots, with proper design necessary to reduce the high heat lost usually associated with miniaturization.

This paper presents a new design of a fully-integrated solar micro-reactor capable of processing the entire SMR+WGS reaction at moderate solar concentration in a centimeter-wide unit. The microfabricated reactors are stacked in thin arrays to cover the focal spot of a parabolic trough equipped with secondary concentrators. Taking advantage of the synergy between the endothermic and exothermic processes, the highly-integrated design redirects the thermal losses from the high temperatures zones to satisfy the energy requirements of the lower temperature processes, such as water vaporization and reagents preheating. By doing so, only the solar absorber itself is subject to high-temperature radiation losses.

As will be shown herein, the thermal model of the system predicts a peak efficiency of 60 % at 850 °C for a 300X solar concentration. A prototype is also tested in laboratory using a heating element to demonstrate chemical performance of the system as well as its manufacturing feasibility. More precisely, the reactor shows a complete SMR reaction of methane at 850 °C and 900 °C for gas hourly space velocities of 35 000 and 70 000 SCCM/h*mlcat, which consumes an equivalent power of 75 suns and 150 suns, respectively. Finally, the system's economic analysis is conducted using the conversion values achieved by the prototype. This study comprising an optimistic and a pessimistic scenario predicts the price of the solar-aided synthesized hydrogen to be lower than the conventional SMR hydrogen when the price of natural gas is higher than 2 USD/MBtu.

3.3. Proposed Architecture

The concept developed here is inspired by microelectronics, in which multiple identical units are produced in batches and then joined in parallel to increase the system's power. Here, elementary planar reactors are made of 2.5D metallic plates containing all the endothermic and exothermic sub-units required to complete the reforming process (Figure 3.1). The micro-reactors are then stacked in parallel and diffusion-bonded to form monolithic block units having a square surface of solar absorption (Figure 3.2-a). The block units then arrayed in parallel along the axis of the PT, and the reagents and products flow in the common manifold lines to each block unit (Figure 3.2-c).

To improve efficiency, radiation fins are added to reflect back to the source a part of the re-radiation energy from the non-absorbing regions of the reactor (Figure 3.3). The remaining energy is redirected by conduction to the endothermic sub-reactors. Commercial glazing also prevents re-radiation from the absorbing surface. The block unit of micro-reactors surrounded by the radiation fins, the glazing and a vacuum chamber stand on the focal line of parabolic trough concentrators (Figure 3.2-c).

3.3.1. Elementary reactors and block units

The sub-units of the elementary reactors are placed so that the temperature increases continuously from the inlet on the cold side to the solar receiver on the hot side. This

architecture minimizes entropy production by reducing heat transfer through large temperature gradients, and thus maximizes the efficiency of the process.

The complete process occurring in an elementary reactor is shown in Figure 3.1. Liquid water starts from the cold side, enters the vaporizer (1-2) and then mixes with methane (3). The reagents then pass through a heat exchanger (3-4) before entering the SMR reactor chamber (4-5) packed with catalyst. The SMR products exit the main reactor, cool down in the heat exchanger (5-6) and enter the WGS reactor (6-7). The generated heat in the WGS reactor as well as a part of the sensible energy is then used to vaporize the inflow of water. The gas finally passes through a low temperature heat exchanger where it releases energy to preheat the liquid water as well as the methane stream. The remaining energy needed to vaporize water comes from the conduction inside the reactor's walls as well as the energy absorbed by the radiation fins.

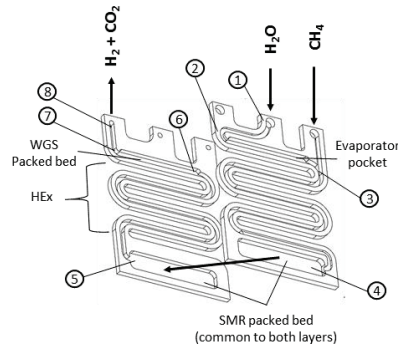


Figure 3.1: Elementary reactors made of two micro-fabricated layers joined by diffusion bonding. The flow is in the direction of numeration.

Using this two-dimensional approach, layers can be manufactured by a standard batch process such as etching, punching and laser cutting. These manufacturing methods are compatible with a high volume production economy, instead of a scale economy typical to solar towers.

3.3.2. Radiative thermal insulation

Although the one-dimensional thermal gradient approach introduced in the previous section greatly reduces high-temperature radiation losses, substantial improvement are achieved by reflecting back these losses. Indeed, a thin N-KB7 glazing sets in front of the absorbing surface to redirect a part of the re-radiation losses back to the absorber (Figure 3.3-b). In the same way, radiation fins are placed on the four sides of the reactor (Figure 3.2-b and Figure 3.3-b). These fins are covered with a low emissivity, thus high reflectance cladding to reflect

the major part of the radiations back to the reactor. The remaining energy, is absorbed by the fins, and conducted upward to heat the vaporizer (Figure 3.3-b).

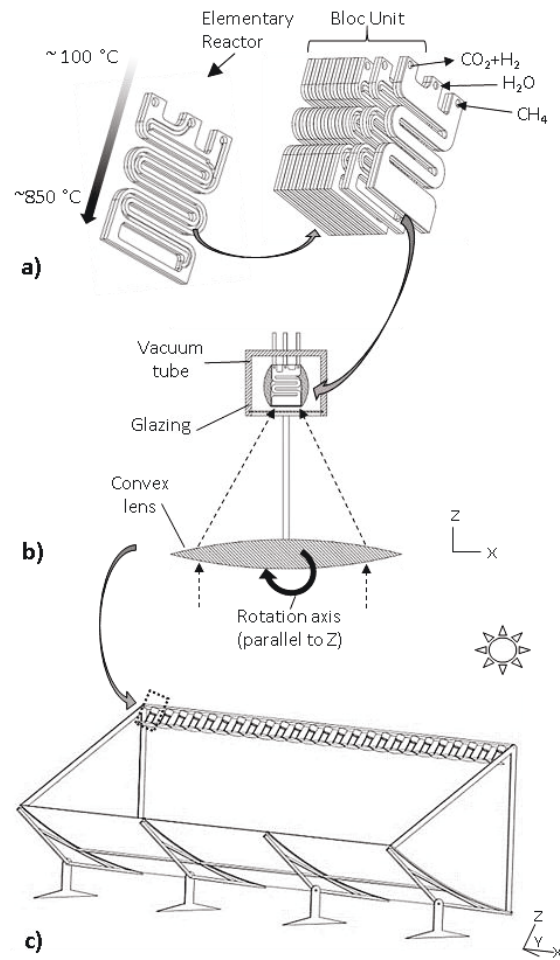


Figure 3.2: Parallelized reactors architecture for use on a parabolic trough, a) Block unit made out of several two-layers elementary reactors joined by diffusion bonding and carrying the complete process in parallel, b) block units inside the vacuum chamber and insulated by the radiation fins and the glazing, c) Array of micro-reactors with their secondary optics covering the focal line of a parabolic trough.

Both radiation fins and glazing are separated from the reactor by a vacuum gap. By doing so, the only heat transfer mechanism between them and the hot surfaces of the reactor is radiation. Since the radiation fins have a high conductivity, they largely remain around the vaporizer's temperature. The fins' radiation losses to the surrounding are then very low as they come from low-temperature and low-emissivity surfaces.

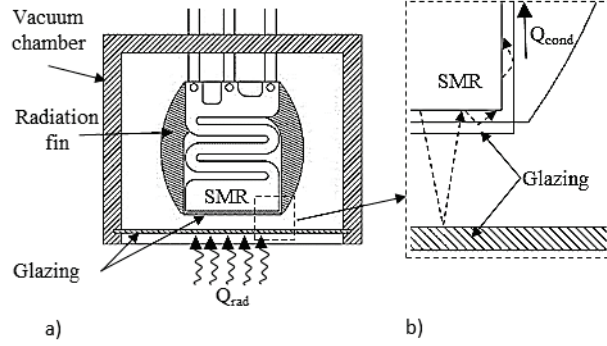


Figure 3.3: a) System configuration used to evaluate the thermal efficiency of the system, b) Radiations reflected and re-radiated to the reactor's absorber. Short wavelength re-radiations are lost to the environment and the energy absorbed by the radiation fins is conducted to the vaporizer.

3.4. Performance prediction

A first energy balance and heat loss analysis is used to predict the efficiency of the system and evaluate the technological and economic viability of the concept. Three sub-models are used to predict the three dominant losses with their respective efficiency (Figure 3.4). The process efficiency, $\eta_{process}$, considers the losses due to the latent and sensible heat rejected through the exhaust gas. The process efficiency corresponds to the maximum achievable efficiency considering an adiabatic system. The thermal efficiency, $\eta_{thermal}$, accounts for the losses caused by reflection and radiation at the surface of the reactor and insulation components such as glazing and vacuum tube. Finally, the efficiency of the collector, $\eta_{collector}$, accounts for the solar energy being absorbed or scattered out of the absorber by the collector. It also accounts for the sun's declination, which influences the total irradiation to the target.

After modeling the three efficiencies, the overall system efficiency is determined using the following equation:

$$\eta_{syst} = \eta_{collector} * \eta_{thermal} * \eta_{process} \quad (3.7)$$

Since the efficiency also depends on the direct normal irradiance (DNI) and the sun's position, the annual efficiency of the collector is integrated over a complete year to take into account the environmental variables when calculating the yearly efficiency:

$$\eta_{year} = \frac{\int DNI \cdot \eta_{syst}(DNI, \delta) \cdot dt}{\int DNI \cdot dt} \quad (3.8)$$

in which δ is the sun's declination.

The next sections describe in detail the three sub-models used to predict the three individual efficiencies.

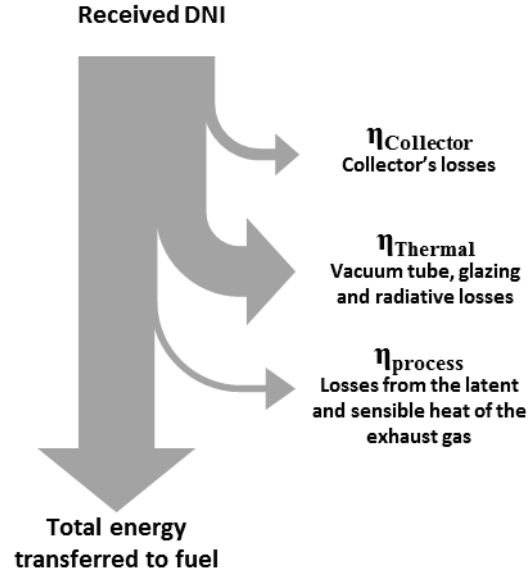


Figure 3.4: Main losses mechanism considered to describe the entire system (not scaled) and associated sub-models with their inputs.

3.4.1. Submodel 1: Process Efficiency

Because of the sensible energy of the products and the latent condensation energy of the unprocessed water in the exhaust, the efficiency of the system is necessarily lower than 100% for most operation conditions. The process efficiency is defined as the variation of enthalpy of formation between the products and the reagents at 25°C divided by total energy provided to the adiabatic process:

$$\eta_{\text{process}} = \frac{\Delta h_{25^\circ\text{C}}}{q_{\text{inc}}} \quad (3.9)$$

where h is the specific enthalpy and q is the specific energy consumed by the process. For an adiabatic system, the energy provided to the system can be express as the total variation of energy between the exhaust and the intake mass flows so the efficiency can also be express as follow:

$$\eta_{\text{process}} = \frac{H_{\text{out } 25^\circ\text{C}} - H_{\text{in } 25^\circ\text{C}}}{H_{\text{out } 25^\circ\text{C}} - H_{\text{in } 25^\circ\text{C}} + E_{\text{sens}} + E_{\text{lat}}} \quad (3.10)$$

where H stands for the enthalpy and E_{sens} and E_{lat} are the sensible and latent energies of the products. The thermodynamic properties of the exhaust and intake species are then the necessary inputs needed to compute the process efficiency.

In the case of steam methane reforming, the complete process involves multiple reactions and transformations releasing or consuming energy as illustrated in Figure 3.5. The process sub-model solves this flow system to calculate the exhaust temperature and then the process efficiency.

Temperatures on the right side of the Figure 3.5 are known as they are imposed by the process. Hence, 1 is at ambient temperature, 2 and 3 at the water vaporization temperature and 4 to 5 is at the SMR reaction temperature, which has been set to 850°C on the figure's example. From this point, the energy consumption of the first 4 boxes are calculated using the state changes and thermodynamic properties. The heat exchangers are sufficiently long to reduce conduction along their walls, and the micro-channels provide low convective thermal resistance, which means that their efficiency essentially remains equal to one. Consequently, since the state at 5 is known as well as the heat exchange between each control volume, the states from 5 to 8 can be determined by applying the energy balance around each of them.

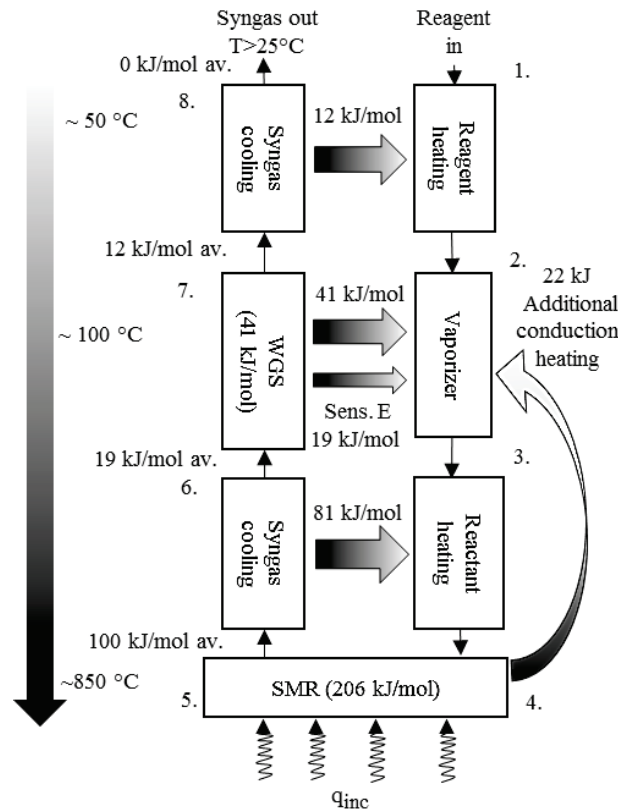


Figure 3.5: Heat and mass flow diagram for the entire hydrogen synthesis process at 850°C for a S/C ratio of 2. All values are in kJ per mole of CH₄ at the entrance.

Process efficiency is then calculated from the outlet state 8. At low steam-to-carbon ratio (S/C), the exhaust gas transfers all this energy to the reagent between 1 and 2. However, as the S/C ratio increases, the unprocessed water exhaust contains more and more latent energy, which soon becomes too large to be consumed by the reagents between 1 and 2. That means that the gas exhausts warmer than the environment and with uncondensed steam. This exhausted energy alone is responsible for the process losses.

3.4.2. Thermal efficiency

The thermal model evaluates the major energy loss mechanisms from the reactor to its surroundings. It allows the calculation of thermal efficiency, defined by the ratio of heat losses \dot{q}_{lost} to the incoming solar energy, \dot{q}_{inc} :

$$\eta_{thermal} = 1 - \frac{\dot{q}_{lost}}{\dot{q}_{inc}} \quad (3.11)$$

The three main heat loss mechanisms considered to calculate thermal efficiency are: (1) the reflective and absorption losses in the windows, (2) the reflective losses on the absorber and (3) the re-radiation losses. Due to the high temperature of the system and the fourth-power dependency of radiation losses on temperature, the dominant loss mechanism is re-radiation. Finally, as the reactor is entirely contained in a vacuum chamber, convective losses are minimal and therefore considered only at the surface of the vacuum chamber glazing.

3.4.2.1. Radiation from absorbing Surfaces

For the absorbing surface, a solar selective coating Pyromark 2500 with the properties presented by [61] is used. In addition to the vacuum tube, a layer of N-BK7 with the properties claimed by Edmund Optics¹ close to the absorbing surface limits thermal losses to the environment by partly reemitting back the infrared radiations emitted by the absorber (Figure 3.3-b). The benefits and losses provided by this glazing is modeled with the resistance circuit method inspired from [62]. This way the heat fluxes and temperatures of all points of the reactor are calculated by solving the circuit of Figure 3.6.

¹ www.edmundoptics.com

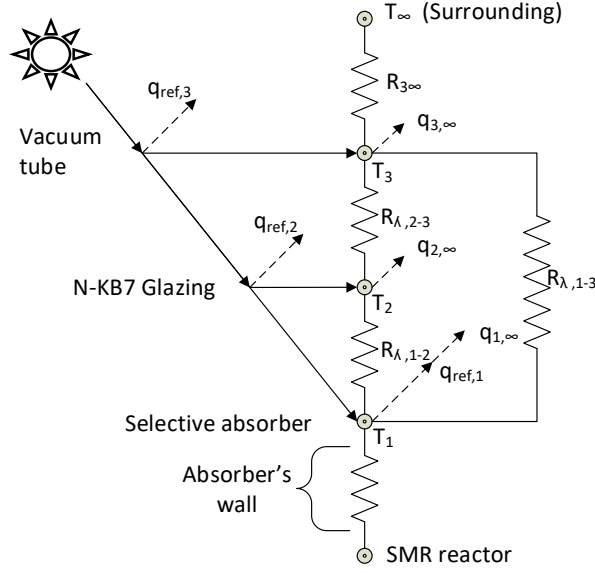


Figure 3.6: Thermal resistance circuit modeling the heat flux in the glazing system.

To find the heat losses from the glazing and vacuum chamber temperatures requires solving the system of equation generated by the energy balance around them:

Glazing

$$q_{net,1 \rightarrow 2} + q_{abs,2} = q_{net,2 \rightarrow 3} + q_{net,2 \rightarrow \infty} \quad (3.12)$$

Vacuum chamber window

$$q_{net,1 \rightarrow 3} + q_{net,2 \rightarrow 3} + q_{abs,2} = q_{conv,3 \rightarrow \infty} + q_{3 \rightarrow \infty} \quad (3.13)$$

considering the following heat transfer mechanism:

$$q_{net,i \rightarrow j} = \beta_{\lambda_j} \frac{\sigma(T_i^4 - T_j^4)}{\left(\frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_j} - 1\right)} \quad (3.14)$$

$$q_{i,\infty} = \varepsilon_i \sigma(T_i^4 - T_\infty^4) \quad (3.15)$$

$$q_{conv,3 \rightarrow \infty} = h_3(T_3 - T_\infty) \quad (3.16)$$

where β_{λ_j} is the fraction of the emission spectrum absorbed by the glazing or the vacuum tube.

Knowing temperatures 2 and ∞ , the total heat transferred to the environment is then:

$$q_{lost} = q_{3 \rightarrow \infty} + (1 - \beta_{\lambda_3})q_{1 \rightarrow \infty} + (1 - \beta_{\lambda_3})q_{2 \rightarrow \infty} + q_{conv,3 \rightarrow \infty} + q_{ref,3} + q_{ref,2} + q_{ref,1} \quad (3.17)$$

3.4.2.2. *Radiation from non-Absorbing Surfaces*

For the non-absorbing surfaces surrounding the reactor, an emissivity of 0.28 is used for the top of the reactor and 0.03 is used for the radiation fins, which correspond respectively to polished 316 stainless steel and silver. In this simplified model, radiations from these surfaces are lost to the environment without being reflected except for those surrounded by the fins. The fins temperature is approximated to be the same as the vaporizer since the fins are made of thick, highly conductive copper.

Integration of equation 3.14 along the fins provides the heat transfer from the reactor to the fins. To do so, the temperatures provided by the heat exchanger model for the geometry of Figure 3.3 are used.

The upward and downward regions of the reactor, which correspond to the evaporator and SMR sub-reactor respectively, are modeled at constant temperatures of 100 and 850 °C. Finally, the losses to the environment are calculated with equation 14 as shown for the non-absorbing surfaces.

3.4.3. **Submodel 3: Collector efficiency**

The collector model considers two type of losses. First, optical losses occur because of the non-perfect reflectance ‘*r*’ of the mirrors. A reflectance of 94 % is used in this study based on data from the manufacturer SkyFuel2.

Second, the model accounts for the fact that the collector used here tracks the sun only according to one axis. The real heat flux received on the reactor is multiplied by the sine of the angle that the tracker makes with the incident light and the collector’s reflectance:

$$\dot{q} = DNI * r * \sin(\varphi) \quad (3.18)$$

² <http://www.skyfuel.com>

where φ is the angle that the incident light makes with the collector's rotation axis. For a PT having its axis oriented north-south, it can be described as:

$$\varphi = 90^\circ - (l - \delta) \quad (3.19)$$

where l is the geographic latitude of the collector. The marginal losses caused by the tracking error are not considered at this level of the study. The collector efficiency is then described by:

$$\eta_{collector} = \frac{DNI * r * \sin(\varphi)}{DNI} = R * \sin(\varphi) \quad (3.20)$$

and for a given period of time:

$$\eta_{collector} = \frac{\int_0^t DNI * r * \sin(\varphi) * dt}{\int_0^t DNI * dt} \quad (3.21)$$

3.5. Analytical results

In this section, the assumptions required to calculate each efficiency are presented, along with the analytical result for individual efficiencies as well as the system's global efficiency.

Table 0.1 summarizes the main values used in the efficiency calculation

Table 0.1 : Main values used in the efficiency calculation

Surface	Emissivity (ϵ)	Absorptivity (α)	Reflectivity (R)	Ref.
Pyromark	0.89	0.97	0.03	[61]
Sylver	0.03 ³	-	0.96 ⁴	Omega ³ Thorlabs ⁴
Glass	0.8 ³	0.01 ⁵	0.01 ⁵	Omega ² Edmunds ⁵
Mirror	-	-	0.94 ²	SkyFuel ²

3.5.1. Collector Efficiency

The collector efficiency is calculated using recorded data for geographic locations. For this case study, the PT axis are oriented from north to south and situated in Tucson, AZ. Using the

³ www.omega.com/temperature/Z/pdf/z088-89.pdf

⁴ www.thorlabs.com

⁵ www.edmundoptics.com

sun's declination for every day of the year leads to a tracking efficiency of 79% including the reflectance losses, considering that $R=94\%$.

3.5.2. Thermal efficiency

Figure 3.7 shows the system's thermal efficiency with and without the radiation fins. It shows that substantial efficiency improvement comes from the radiation fins. This effect increase when the concentration gets down. In fact its benefits are appreciated at low concentration since the re-radiation losses on the non-absorbing surfaces are lower relative to the incoming power, when the concentration increases. The effect of the radiation fins always remains positive and would increase with miniaturization because of the higher surface to volume ratio.

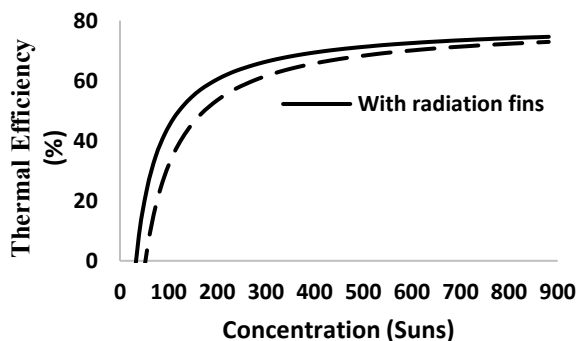


Figure 3.7: Thermal efficiency of the system with and without the insulation fins.

3.5.3. Process efficiency

As was done with the thermal efficiency, the impact of the reagent preheater, the vaporizer and the heat exchanger (HEX) are computed individually. Table 0.2 shows the standard heat of formation used for the energy analysis while Figure 3.8 shows the effect of each component of the reactor on the maximum process efficiency.

Table 0.2: Standard enthalpy of formation used in the process efficiency calculation

Reagent/product	ΔH_f (kJ/mole)
$H_2O_{(liquid)}$	-285.80
$H_2O_{(gas)}$	-241.82
CH_4	-74.90
CO_2	-393.51
CO	-110.53
H_2	0

The lowest curve of Figure 3.8 represents a process without a recuperation system and therefore demonstrates the need to reuse the exhaust energy. The heat exchanger contributes to the highest efficiency increase at low S/C ratio with a 21.5% gain at stoichiometric concentrations. However, the benefit of the vaporizer is maintained in a range of 20.2% to 17.3% for S/C ratio of 2 to 5. Preheating the reagents before evaporation and mixing provides an efficiency increase ranging from 4.3 to 4.8%.

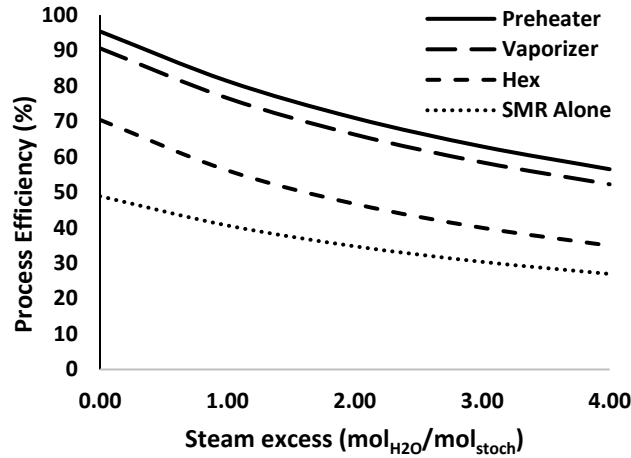


Figure 3.8: Process maximum efficiency with cumulative improvements by adding the various heat recuperation sub-units.

A significant contribution to the cycle losses comes from the latent energy content in the unprocessed water, which explains the fast efficiency drop with increasing steam excess. As the WGS affects both the top and bottom of equation 3.10, only a low efficiency variation comes from the addition of the WGS reactor. This shows that the system is also suitable for syngas production.

3.5.4. System efficiency

3.5.4.1. Peak efficiency

Equation 3.7 expresses the global solar efficiency as a function of the individual main loss mechanisms. The peak efficiency of the system is obtained when the sun is at its maximum position and that sun rays hit the mirrors normal to the trough axis ($\varphi = 90^\circ$). At this point, the collector efficiency is equal to the mirror's reflectance and the process is at its maximum efficiency (100%). Figure 3.9 shows the system's peak efficiency as a function of the concentration considering a maximum DNI of 1000 W/m². Each point along this curve corresponds to the product of the optimal values of each efficiency from equation 3.7 for a given solar concentration.

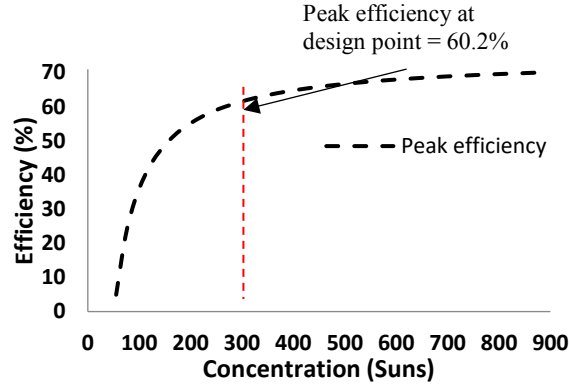


Figure 3.9: Influence of the collector's concentration on the system peak efficiency.

3.5.4.2. Monte Carlo analysis

For the next analysis, design point is studied. Indeed, the system is considered to operate at 850 °C with a S/C ratio of 2. These values are used as a first design point as the thermodynamic equilibrium predicts a total CH₄ conversion for those temperature and S/C ratio. Furthermore, the S/C ratio of 2 is considered as the best for the process efficiency (section 4.3) since it allows producing SMR and WGS in series without uncondensed water at the exhaust. Solar concentrations of 300x is also considered at the design point as it easily reachable according to the literature. Furthermore, as shown on Figure 3.9, benefits of higher solar concentration are largely achieved by 300 to 400X, which means there is no need to go at much higher concentration. A collector reflectance of 94% is used as it is the value usually announced by producers like SkyFuel and Rioglass. For this design point, the model predicts a system peak efficiency of 60.2% (Figure 3.9).

A Monte Carlo analysis estimates the efficiency uncertainties. Five hundred Gaussian random values are then generated within the uncertainty range of the most influencing parameters at the design point. The peak efficiency is calculated for each set of values obtained to generate a probability distribution.

The range of values for these parameters represent the region in which the values are the most likely to be situated. The operating temperature range of 830 to 870 °C accounts for the temperature control error and the absorber's temperature non-homogeneity. The uncertainty range on the selective paint emissivity and absorptivity are equal to ± 0.05 and 0.1 respectively [61]. Finally, an uncertainty of ± 20 X is considered for the achievable solar

concentration with a baseline of 300x on a parabolic trough, which implies secondary concentrators and modifications to the actual commercial PTs. A S/C ratio of 2 is used for this analysis to avoid carbon deposition without implying too much effect on the process efficiency. Further optimization could be done regarding the best S/C ratio to avoid coking with the lowest impact on the cycle. However it must be noted that this is the stoichiometric steam to carbon ratio for steam methane reforming followed by water gas shift. That represents the ideal case where there is no steam left at the exhaust of the system.

Figure 3.10 shows the probability density distribution obtained for this analysis. The resulting overall efficiency and standard deviation are 60.2 % and 0.4 % respectively. This is quite good considering the high surface to volume of the system as well as the relatively low solar flux. The large temperature range used in the analysis has an important consequence on the observed standard deviation.

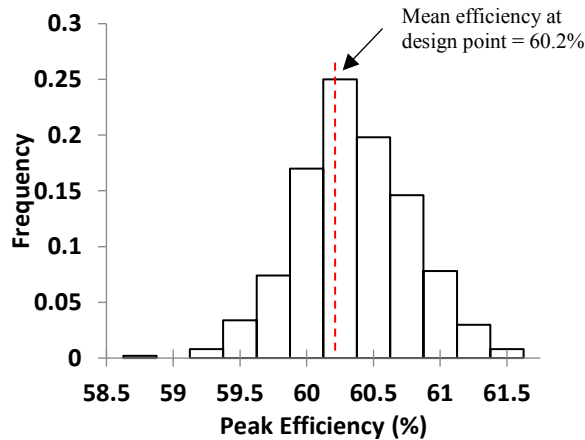


Figure 3.10: Density probability distribution for the Monte Carlo Analysis.

3.5.4.3. Yearly efficiency

The yearly efficiency is calculated with the DNI recording provided by the American National Solar Radiation Database (NSRDB) during the randomly selected year 2009 in Tucson, AZ. The Monte Carlo analysis for the yearly efficiency using the previous ranges of values provides a mean value of 48.4 % and a standard deviation of 0.7%. These values are used to predict the most probable range of cost for producing hydrogen with the concept proposed in section 2. Figure 3.11 presents the yearly efficiency compared to the peak efficiency at different system concentration. As shown, the yearly efficiency gets closer to the peak efficiency as the concentration increases. This is due to the diminution of the no-production

periods happening at the beginning and the end of the day as the insolation gets lower. Again, it is shown that the benefits of higher solar concentration are mainly achieved by 300-400x.

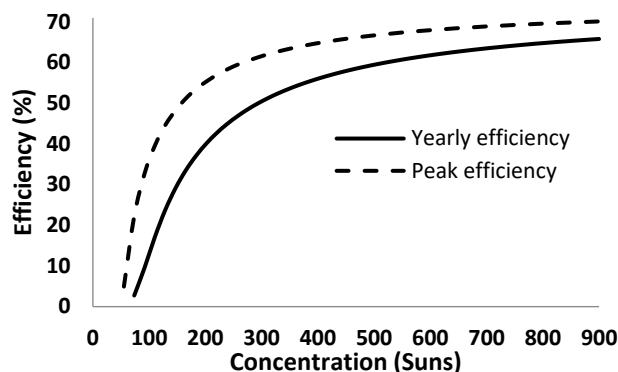


Figure 3.11: Peak and yearly efficiencies for the complete system at different solar concentration.

3.6. Experimental validation

A first prototype is built to validate the chemical activity of the catalyst in SMR conditions, the manufacturing process as well as the integrated evaporator and reagent mixer concept. Because of the repetition between each of the elementary reactors (Figure 3.2-a), only one is built and tested for demonstration.

3.6.1. Prototype

The reactor integrates all the units of Figure 3.2, except the WGS reactor, which was not necessary for the proof of concept at the current level of development since it only brings a small efficiency improvement and since the SMR reaction already converts a major fraction of the CO to CO₂.

First, the water enters the central inlet and passes through nickel foam, where it evaporates (Figure 3.12). This steam then flows to the heat exchanger entrance where it mixes with the methane flow. It then gradually heats up in the counter-flow heat exchanger and flows into the 1x3x20 mm SMR catalyst packed bed sub-reactor. The reformed gas then leaves the packed bed at a high temperature and releases its heat to the reactant mix and evaporating water, before it is exhausted. For this proof of concept, the heat exchanger is a straight segment comprising two counter flow-channels machined on the same plate (Figure 3.12) comparatively with the concept of Figure 3.1, which imply an S-shaped heat exchanger on two

levels. This aims to simplify the manufacturing of the reactor without influencing the experiment since the efficiency improvement provided by the multi-level S-shaped heat exchanger is not necessary here because thermal efficiency analysis is not the goal of the experiment.

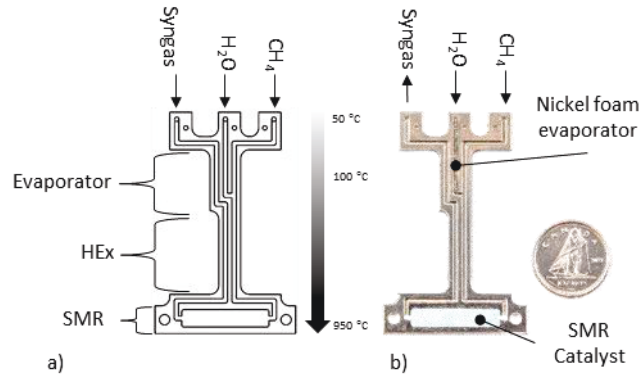


Figure 3.12: a) Schematic of the demonstration elementary reactor's core, b) Machined core of the demonstration elementary reactor.

3.6.1.1. Manufacturing

The core of this elementary reactor prototype is micro-machined in a 1.2 x 25 x 50 mm stainless 316 sheet (Figure 3.12-b and Figure 3.13-a).

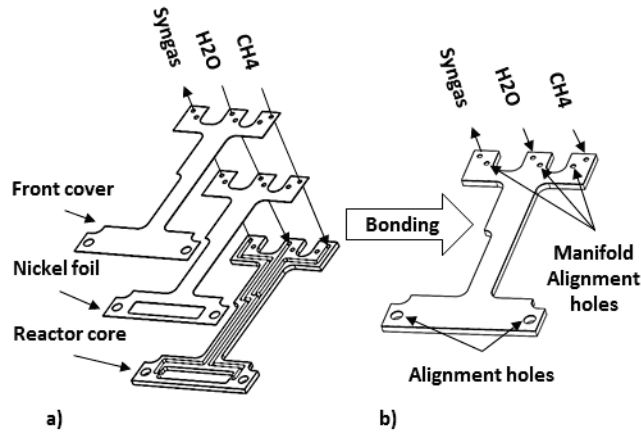


Figure 3.13: a) Layers stack making the demonstrator elementary reactor, b) Demonstrator ready for testing after diffusion bonding of each layers.

For the demonstration purpose, stainless 316 is used due to its good resistance to corrosion as well as its known properties and easy machining. It will be replaced by a corrosion-resistant nickel alloy for the next generation. The reactor is closed by a 0.004" thick SS-316 layer joined by diffusion bonding at 750°C for 90 minutes under a nitrogen atmosphere and an initial load of 50 MPa. The intermediate 0.005"-thick nickel foil shown on Figure 3.13-a only

acts as an interlayer to facilitate the diffusion bonding, with no other structural function. All the faces were polished with a 1 μm suspension to facilitate bonding and increase tightness.

3.6.1.2. Catalyst

A Ni-Al spinel-based catalyst is used to perform the SMR reaction and is synthesized using the protocol developed by [63]. First, a 40 μm alumina powder #43266 from Alfa Aesar is mixed with water. Five percent of nickel (m/m) is then added to the alumina powder using an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. After 90 min of stirring at 60°C, the mixture is heated up to 95°C under mixing until the water is evaporated. The impregnated powder is then dried at 105°C for 12 hours. Finally, the powder is calcined for 6 hours at 900 °C under standard atmospheric conditions to reach the desired spinel-phased catalyst. Since the catalyst can sustain high temperatures, it is inserted inside the reactor before the diffusion bonding.

3.6.2. Experimental setup and methodology

The test bench shown in Figure 3.14 is used to perform the tests. A first inlet provides the gas needed for the entire duration of the cycle and a second inlet, not shown on Figure 3.13, acts exclusively as a liquid water inlet. A third manifold collects the synthesis gas and brings it to the analysis system. A custom-made heating element is wrapped around the reactor base to provide the high temperature needed for the reaction to occur. A standard PID system using the feedback provided by a thermocouple controls the heating element's temperature. A CPU liquid cooling system chills the reactor head and protects the manifold gaskets during the system ramp-up and the catalyst activation.

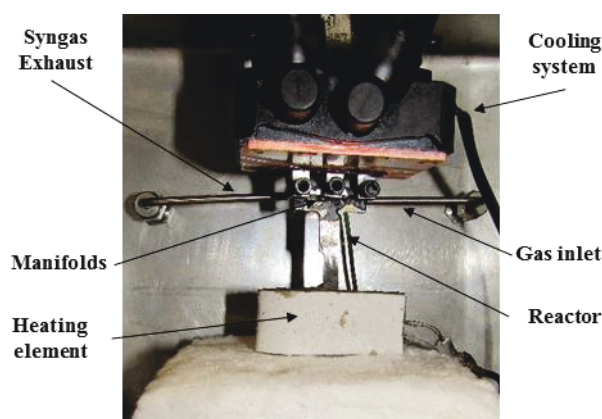


Figure 3.14: Experimental setup for the test on the demonstrator reactor. The manifold provides the reagent to the reactor heated by an element. A cooling system chills the reactor's head during warmup.

The gas flows are controlled using three Alicat flow meters controlled with a LabVIEW interface (Figure 3.15). The first cylinder provides argon needed during the reactor's heating

and cooling. The second cylinder contains a stoichiometric mixture of CO_2 and CH_4 needed to activate the catalyst and the third contains pure CH_4 for standard operation of the reactor. Once the synthesis gas escapes the reactor, it passes through a cooling coil submerged in an ice bucket and a separator to condense the unprocessed water. The gas then passes in a Drierite© packed bed for final drying.

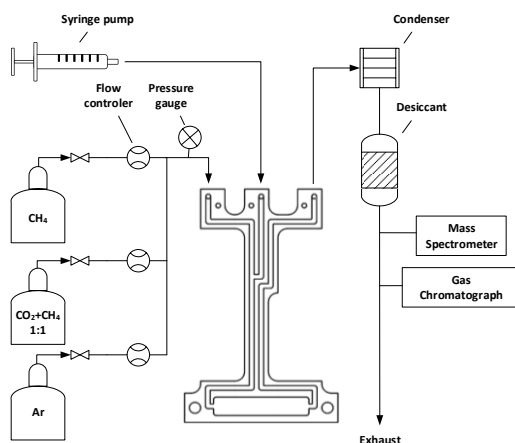


Figure 3.15: Schematic of the test bench used for experiments on the demonstrator reactor.

A Pfeiffer mass spectrometer placed downstream continuously monitors the exhaust composition changes. The residual gases were sampled through a septum using a Varian CP-4900 Micro GC gas chromatograph.

During the tests, the reactor is first heated from room temperature to 950°C . The ramp up lasts about 8 min and only argon is injected in the reactor to avoid carbon deposition. The argon stream is then switched to a 1:1 CH_4 - CO_2 stream to activate the catalyst under dry methane reforming conditions. When a complete conversion of methane is observed, water is then injected in the reactor using a Harvard Apparatus 11 Pico Plus Elite syringe pump at a steam to methane ratio of 1:1. The change in the CO_2 concentration observed by the mass spectrometer corresponds to the water appearing in the reactor. At this point, the CH_4 - CO_2 stream is changed for pure CH_4 and the water flow is increased to achieve a steam to carbon ratio of 2:1. The temperature is then reduced by increments of 50°C until it reaches 650°C . For each temperature step, composition of the gas produced is analyzed with the gas chromatograph.

3.6.3. Experimental Results

Two sets of experiments corresponding to different mass flows are performed during the tests. The first one corresponds to a gas hourly space velocity (GHSV) of 35 000 ml/h*mlcat at standard temperature and pressure, which represents a power conversion equivalent to 75 suns under a complete sun-to-chemical energy conversion. The second set of data is taken at a GHSV twice as large, i.e. 70 000 ml/h*mlcat. A steam to carbon ratio of 2:1 is used for all the experiments.

Figure 3.16 shows the data collected during the experimentations. Complete methane conversion occurred for temperatures over 850° at low GHSV, and over 900°C under high GHSV. At low GHSV and temperatures higher than 750°C, the conversion is close to thermodynamic equilibrium. As the temperature decreases, the conversion departs from equilibrium with conversion 30% lower than the equilibrium at 650°C for low GHSV. At high GHSV the conversion level departs dramatically from equilibrium under 850°C and with figures as low as 26% at 650°C. The complete methane conversion speaks to the fact that the H₂O-CH₄ mixing length between the evaporator and the catalyst is sufficient to provide a homogenous mix to the SMR reactor.

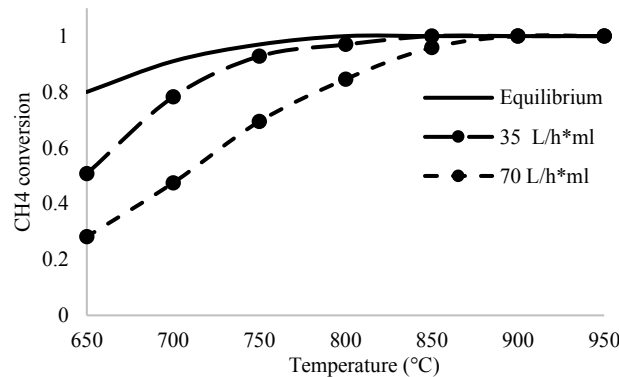


Figure 3.16: Conversion level obtained with the demonstrator reactor at different temperatures and GHSV compared with the thermodynamic equilibrium. Experiments and equilibrium values are for a steam to carbon ratio of 2:1.

Figure 3.17 shows exhaust concentration of each species for the low GHSV test. A high CO₂ production is observed for temperatures over 750°C. This means that almost 50% of the exhaust CO oxidizes to CO₂, which reduces the activity requirement for the WGS sub-reactor.

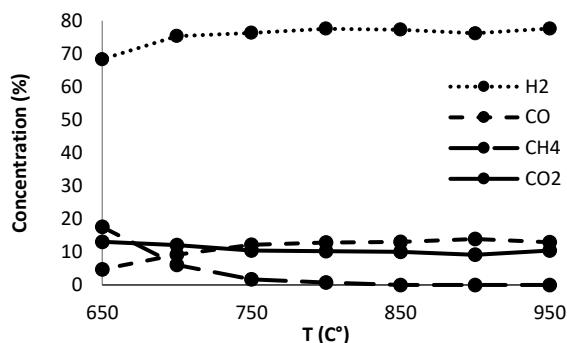


Figure 3.17: Species concentrations obtained with the demonstrator reactor for a GHSV of 35 000 ml/h*ml_{cat} showing an important conversion of CO to CO₂ over 750 °C.

Three cycles were performed with this first demonstrator and no leak was detected during 20 h of operation. These tests have also shown that dry methane reforming as well as mixed steam-CO₂ reforming with a complete methane conversion are achievable at 950°C and colder. Dry methane reforming and mixed steam-CO₂ reforming tests have not been performed at other temperatures since it is not the goal of this experiment. These results demonstrate the potential of this technology for methane and CO₂-rich tail gas processing.

3.6.4. Discussion

This experiment shows that a complete conversion is achievable at 850° C, which justifies the range of temperature used to model the system. It also shows the potential of the manufacturing process although further analysis must be done to determine the unit's resistance to degradation. Finally, it partly demonstrates the principle of integrating multiple sub-reactions and recuperating waste heat between them, underlying micro reactor concept and suggesting that the heat recovery is indeed implementable in such compact integrated units.

3.7. Economic analysis

The economic analysis uses the model results, supported by the data obtained from the functional prototype, to compare the cost of solar hydrogen made with the proposed concept to the cost of hydrogen produced with conventional SMR. The main characteristic of solar reforming from an economical point of view is to lower the feedstock consumption to provide the process heat and the resulting greenhouse gases emissions. This benefit is offset by the

generally higher capital cost of the plant caused by the solar field. The solar technology is therefore favored over conventional reforming for low concentrator cost, and high methane and carbon taxes prices.

3.7.1. Concentrator cost

The concentrator's cost is estimated using the data provided by the National Renewable Energy Laboratory (NREL) [64]. This study evaluates the production cost of the commercial SkyTrough concentrators using the NREL System Adviser Model (SAM), especially created for concentrated solar power cost analysis. In this analysis, the production cost of the SkyTrough concentrators is evaluated to 170 \$/m² considering a 100-MWe project.

As mentioned previously, PTs are mainly used for electricity application and without secondary optics. Consequently, essentially no cost analysis exists for a system with secondary concentrators. However, since the secondary concentrators use similar technologies as the primary and because their size is relatively small, it is expected that their cost will be relatively small compared to the rest of the system. Nevertheless, this lack of data forces the economic analysis to be made within a given range to account for the uncertainties. This is why the study is made considering an optimistic and a pessimistic scenario. For the optimistic scenario, the price of the absorber is doubled to \$44 /m² to account for the higher complexity of the SMR reactors compared to the conventional tubular absorbers. An over cost of 25% is also applied on the concentrator's cost to account for the more complex design imposed for higher concentration required for SMR. For the pessimistic scenario, a twice bigger absorber cost and concentrator over cost is applied. That leads to an absorber cost of 88 \$/m² and an over cost of 50% on the concentrator. That represents a total concentrator cost ranging between 229 \$/m² and 310 \$/m². The O&M is set to 30 \$/m² according to the values provided by [64]. The goal of this analysis is then not to make a precise estimation of the system's cost but to predict the range within the hydrogen synthesized using this system should be.

3.7.2. Reforming cost

The solar reforming cost is compared to the values provided by the US Department of Energy (DOE) [41]. This study evaluates the cost of hydrogen production for many case studies using the H2A tool, also provided by DOE for cost analysis purposes. This model evaluates the levelized cost of hydrogen production using a standard discounted cash flow analysis. The

case studies of [41] with updated parameters are available on the DOE's web site. For the standard reforming case, the H2A Current Distributed Hydrogen Production Model version 3.101 case study is used and the only changed parameter is the methane price.

For solar hydrogen production, the same model and version are used, but changing some parameters mainly to account for the different capital cost and feedstock consumption inherent to this method. The capital cost of the solar field is estimated using the specific cost and efficiency calculated in sections 5.1 and 3.7 respectively. Table 0.3 compares the main parameters of conventional and solar SMR analysis.

Table 0.3 : Main parameters used in the hydrogen cost analysis.

Major pieces/systems of equipment	Conventional SMR Uninstalled Costs \$2005	Solar SMR Uninstalled Costs \$2005 Dollars Optimistic (Pessimistic)
Boiler+burner+superheater	36,324 \$	- \$
Reformer	183,196 \$	- \$
Water Gas Shift	152,088 \$	- \$
Reformat Cooler	30,265 \$	- \$
System Assembly (without field)	186,578 \$	60,570 \$
Field (Installed)	- \$	632,688 (830,556) \$
O&M	47,841 \$	100,000 \$

3.7.3. Results

Figure 3.18 shows the production cost of hydrogen as a function of the natural gas price for the design point concentration of 300x.

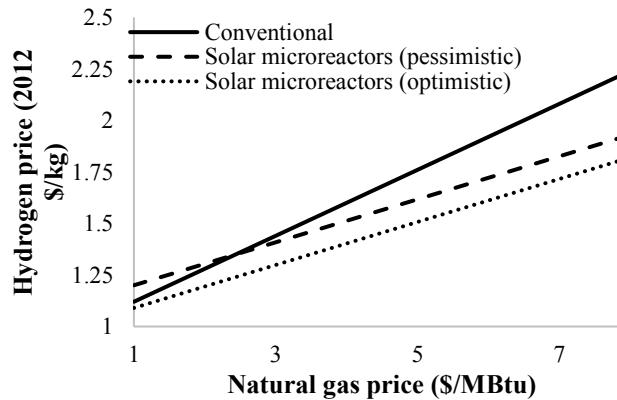


Figure 3.18: Hydrogen price based on the solar system efficiency modeled at design point.

For natural gas under 2\$/MBtu, the cost of solar hydrogen is slightly higher than the hydrogen synthesized by conventional SMR for the pessimistic scenario. However, the solar path quickly becomes favorable as the NG price goes over 2\$/MBtu and become about 19% cheaper for NG at 8\$/MBtu.

Therefore, this technology would already be favorable in regions like the southern USA even if it benefits from relatively low natural gas prices. Furthermore, this technology is going to be increasingly attractive as carbon taxes increase and the price of the parabolic troughs gets lower.

3.8. Conclusion

The need for cleaner and cheaper hydrogen motivates the use of solar energy to decarbonize the conventional SMR process. By doing so, the CO₂ released per kg of synthesized hydrogen decreases dramatically, as does the necessary natural gas feedstock consumption.

This paper presents a new design of a solar micro-reactor for steam methane reforming. Using an integrated design, the system comprises all the necessary components to fulfil hydrogen generation with SMR. With each of these components being thermally coupled, this synergy allows reusing heat from the warmer processes to fulfill the energy requirement of the colder processes such as water vaporization and reagent preheating. This entirely taking place in a small volume provides cooling in a short distance, which means that only the high-temperature SMR reactor is subject to high-temperature radiation losses. The remaining radiation losses are managed by a radiation-fins system, which reflects part of the losses back to its origin, and absorbs the other portion. The absorbed energy then flows along the fins to provide the remaining heat needed for water vaporization.

The system model shows that high peak efficiency of 60% at a sun concentration of 300X is possible in SMR conditions, even with the high surface-to-volume ratio that results from the miniaturization. This makes the architecture well suited for use on the parabolic troughs, which benefits from a well-established position on the market, low cost and gradual plant sizing capability, but come with lower concentration than solar towers and parabolic dishes.

A micro-reactor demonstrator was fabricated to demonstrate the reactor feasibility and its reforming capabilities, as well as to validate its integrated layout and layered fabrication approach. This elementary reactor was made of a 1.2 x 25 x 50 mm SS-316 micro-machined

core and sealed with a SS-316 foil, using diffusion bonding. The catalyst used for the experience was made of α -phased Al_2O_3 powder impregnated with nickel. Laboratory tests were performed using an electric heater under atmospheric pressure with a steam to carbon ratio of 2. The tests made at 35 000 and 70 000 ml/h*mlcat showed complete methane conversion from 850 and 900°C, respectively. For the lowest GHSV, the methane conversion stays close to the equilibrium concentration until the temperature falls under 750°C. The reactor also survives the strong temperature gradient and is able to complete water vaporization as well as reagent mixing inside the small volume allowed, which shows the feasibility of the laminated integrated elementary reactor operating in parallel.

The economic analysis shows that even for a pessimistic scenario, the micro-reactor approach used for SMR with parabolic trough would be cheaper than conventional SMR when the methane prices exceed 2\$/MBtu. The benefits are also more important for regions with high methane price and high DNI. Moreover, this approach will become increasingly competitive as the price for CO_2 emissions increases.

3.9. Acknowledgements

The authors would like to thank the Canada's National Sciences and Engineering Research Council (NSERC) as well as the Fond de Recherche du Québec Nature et Technologies (FRQNT) for founding this project.

Nomenclature

Acronyms and letters

CSP	Concentrated Solar Power
DNI	Direct Normal Irradiance
DOE	US Department of Energy
E_{lat}	Latent energy
E_{sens}	Sensible energy
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
H	Enthalpy
ΔH	Enthalpy variation
HHV	Higher Heating Value
LCOE	Levelized Cost Of Energy

LHV	Lower heating value
MBtu	Million British thermal units
NG	Natural Gas
NSRDB	American National Solar Radiation Database
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PD	Parabolic Dish
PT	Parabolic Troughs
R	Thermal Resistance
SAM	System Adviser Model
SMR	Steam Methane Reforming
S/C	Steam to Carbone Ratio
ST	Solar Tower
WGS	Water Gas Shift
X	Sun concentration
q	Specific energy
r	Mirror's reflectance
t	Time
β	Absorbed portion of the radiation spectrum
ε	Emissivity
η	Efficiency
l	Geographic latitude
φ	Light Incidence angle with the collector axis
δ	Sun's declination

Indexes

λ	Wavelength spectrum
∞	Surrounding
i	High temperature surface
j	Low temperature surface
abs	absorbed
ref	Reflected
net	Net (heat transfer)
conv	convection
inc	incoming
syst	System

CHAPITRE 4

CONCLUSION

L'objectif global du présent projet était de concevoir et tester des microréacteurs solaires capables de reformer le méthane en hydrogène à partir d'énergie solaire concentrée par un collecteur cylindro-parabolique. La solution retenue consiste en un microréacteur comportant dans un monolithe toutes les sous-réactions nécessaires au reformage. On parle ici d'un évaporateur, d'une zone de mixage des réactifs, d'un échangeur de chaleur et d'un lit catalytique permettant le reformage à la vapeur. Un lit supplémentaire permettant la réaction de Dussan peut aussi être intégré en aval. L'énergie libérée par cette réaction sera récupérée pour la vaporisation de l'eau nécessaire à la réaction. Une grande particularité de la technologie développée réside d'ailleurs dans le haut niveau d'intégration thermique des sous-systèmes permettant aux zones de réactions endothermiques de récupérer les pertes de chaleur des systèmes à haute température. Entre autres, des ailettes de radiations entourent le réacteur et permettent refléter les pertes radiatives vers leur source. Le reste de l'énergie n'ayant pas été reflété par les ailettes est ensuite conduit vers le vaporisateur pour créer la vapeur nécessaire au SMR. Le procédé de fabrication sélectionné est le collage par diffusion de feuillets d'acier inoxydable usinés mécaniquement ou chimiquement en 2 ou 2.5 dimensions. Cette approche confère une vitesse de prototypage élevée, tout en étant abordable et intégrable dans un milieu industriel. De plus, le fait de basculer vers ce type de microréacteurs permet de profiter des bénéfices de la production de masse plutôt que de l'économie de l'échelle comme le veut la tendance actuelle.

Un modèle thermique du réacteur a été créé et montre qu'un rendement de pointe élevé de 60% à une concentration solaire de 300X est possible dans des conditions SMR, même avec le rapport surface/volume élevé qu'implique de la miniaturisation. Cela rend l'architecture bien adaptée aux concentrateurs paraboliques, si ces derniers sont munis d'un deuxième axe de concentration. Le modèle montre aussi que les gains en efficacité d'aller à haute concentration deviennent de moins en moins significatifs pour des concentrations solaires dépassant 300 à 400X.

Un démonstrateur de microréacteur a été fabriqué pour démontrer la faisabilité du concept, ses capacités de reformage, ainsi que pour valider l'approche de fabrication en feuillets collés par diffusion. Ce réacteur élémentaire était constitué d'un noyau micro-usiné SS-316 de 1,2 x 25 x 50 mm et scellé par un feuillet d'acier inoxydable collé par diffusion. Le catalyseur utilisé pour l'expérience était constitué de poudre d' Al_2O_3 à phase alpha imprégnée de nickel. Les essais de laboratoire ont été effectués avec un appareil de chauffage électrique sous pression atmosphérique avec un rapport vapeur sur carbone de 2. Les essais effectués à 35 000 et 70 000 $\text{ml/h} \cdot \text{ml}_{\text{cat}}$ ont montré une conversion complète du méthane de 850 et 900 °C respectivement. Pour le GHSV le plus faible, la conversion du méthane reste proche de celle prescrite par l'équilibre thermodynamique jusqu'à ce que la température tombe sous 750 °C. Les tests ont aussi montré que le réacteur survit également au fort gradient de température et est capable de compléter la vaporisation de l'eau ainsi que le mélange des réactifs à l'intérieur du petit volume disponible, ce qui montre la faisabilité du concept de réacteurs élémentaires stratifiés fonctionnant en parallèle.

Enfin, l'analyse économique effectuée montre que même dans un scénario pessimiste, l'approche par microréacteurs utilisée pour les SMR avec des concentrateurs cylindro-paraboliques serait moins coûteuse que les SMR classiques lorsque les prix du méthane dépassent 2 \$/MBtu. Ces bénéfices deviennent de plus en plus importants pour les régions où le prix du méthane et l'irradiation solaire sont élevés. De plus, cette approche deviendra de plus en plus compétitive à mesure que le prix des émissions de CO_2 augmentera.

En plus de comporter un avantage au niveau économique, il s'agit d'une méthode supplémentaire permettant de stocker l'énergie du soleil, un besoin grandissant avec la venue des énergies renouvelables qui sont plus difficiles à gérer sur le réseau.

A court terme, certaines incertitudes doivent être résolues pour valider la valeur de la méthode proposée. En premier lieu, des concentrateurs cylindro-paraboliques dotés de concentrateurs secondaires devront être créés. De plus, des tests de durabilités seront effectués pour mesurer la durée de vie des catalyseurs et du réacteur lui-même. Finalement, des tests en milieu réel et une optimisation du réacteur permettront de prouver la viabilité de cette approche. Dans le

futur, le produit pourra être adapté à des niveaux de concentration solaire allant de faibles à élevés, le rendant utilisable avec plusieurs types de collecteurs (antenne parabolique, cylindro-parabolique, tour solaire, etc.). Par sa flexibilité, cette technologie offre une perspective d'utilisation dans plusieurs autres domaines, laissant envisager l'utilisation de microréacteurs-reformeur pour récupérer des pertes thermiques à haute température dans le domaine du transport et dans le domaine industriel, par exemple.

Enfin, ce projet constitue une étape vers la création cent pourcent propre de notre hydrogène. Il ouvre les portes vers une meilleure connaissance des réacteurs solaires, tout en fournissant une façon alternative et abordable de créer ces réacteurs. Ainsi, dans un avenir où les matériaux et le prix des combustibles fossiles le permettront, les connaissances acquises sur les réacteurs solaires, tels que celui proposé, permettront de mettre au point des réacteurs complètement propres, utilisant des réactions telles que l'oxydoréduction.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] C. Agrafiotis, H. von Storch, M. Roeb, et C. Sattler, « Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, p. 656-682, janv. 2014.
- [2] D. Trommer *et al.*, « Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power—I. Thermodynamic and kinetic analyses », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, n° 6, p. 605-618, mai 2005.
- [3] T. Ramsden et D. Steward, « Analyzing the levelized cost of centralized and distributed hydrogen production using the H2A Production Model », NREL, Golden, CO, Tech. Rep. TP-560-46267, 2009.
- [4] N. Piatkowski, C. Wieckert, A. W. Weimer, et A. Steinfeld, « Solar-driven gasification of carbonaceous feedstock—a review », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 1, p. 73-82, déc. 2010.
- [5] E. J. Sheu, « Hybrid solar-fossil fuel power generation », Ph.D. dissertation, Dept. of Mechanical Eng., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma., 2012.
- [6] C. Turchi, M. Mehos, C. K. Ho, et G. J. Kolb, « Current and Future Costs for Parabolic Trough and Power Tower Systems in the Us Market: Preprint », NREL, Golden, CO, Tech. Rep. CP-5500-49303, oct. 2010.
- [7] Markets Insider, « Natural Gas PRICE Today | Price of Natural Gas and Chart | Markets Insider ». [En ligne]. Disponible à : <https://markets.businessinsider.com/commodities/natural-gas-price>.
- [8] J. A. Liu, « Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming », M.S. thesis, Dept. of Chemical Eng., Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, 2006.
- [9] D. Ma et C. R. F. Lund, « Assessing High-Temperature Water–Gas Shift Membrane Reactors », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° 4, p. 711-717, févr. 2003.
- [10] National Energy Technology Laboratory, « Water gas shift », *U.S. Department of Energy*, n.d. [En ligne]. Disponible à : <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/water-gas-shift>.
- [11] F. Joensen et J. R. Rostrup-Nielsen, « Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 105, n° 2, p. 195-201, mars 2002.
- [12] M. Böhmer, U. Langnickel, et M. Sanchez, « Solar steam reforming of methane », *Sol. Energy Mater.*, vol. 24, n° 1, p. 441-448, déc. 1991.
- [13] Institut für Solarforschung, « SOLREF - Solar Steam Reforming of Methane Rich Gas for Synthesis Gas Production - Project Description », *DLR*, n.d. [En ligne]. Disponible à : http://www.dlr.de/sf/desktopdefault.aspx/tabid-7238/12120_read-28851/.
- [14] A. Berman, R. K. Karn, et M. Epstein, « Steam reforming of methane on a Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides for solar hydrogen production », *Green Chem.*, vol. 9, n° 6, p. 626-631, mai 2007.
- [15] R. Rubin et J. Karni, « Carbon Dioxide Reforming of Methane in Directly Irradiated Solar Reactor With Porcupine Absorber », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 133, n° 2, 2011.
- [16] R. Buck, J. F. Muir, et R. E. Hogan, « Carbon dioxide reforming of methane in a solar volumetric receiver/reactor: the CAESAR project », *Sol. Energy Mater.*, vol. 24, n° 1, p. 449-463, déc. 1991.

- [17] I. Spiewak, C. E. Tyner, et U. Langnickel, « Applications of Solar Reforming Technology », Sandia National Labs., Albuquerque, NM, Rep. SAND--93-1959, nov. 1993.
- [18] R. Zheng *et al.*, « Integrated Solar Thermochemical Reaction System for Steam Methane Reforming », *Energy Procedia*, vol. 69, p. 1192-1200, mai 2015.
- [19] S. A. M. Said, M. Waseuddin, et D. S. A. Simakov, « A review on solar reforming systems », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, p. 149-159, juin 2016.
- [20] SkyFuel Inc., « Our Technology - Why Parabolic Trough? », *SkyFuel*, n.d. [En ligne]. Disponible à: <http://www.skyfuel.com/why-parabolic-trough.shtml#>).
- [21] IRENA, « Renewable Energy Cost Analysis: Concentrating Solar Power Technologies Cost Analysis », International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, United Arab Emirates, Tech. Rep. Vol.1, Issue 2/5, juin 2012.
- [22] T. Kim, « Micro Power Generation from Micro Fuel Cell Combined with Micro Methanol Reformer », dans *Micro Electronic and Mechanical Systems*, K. Takahata, Éd. Vukovar, Croatia: InTech, 2009.
- [23] M. Grote *et al.*, « Experimental and computational investigations of a compact steam reformer for fuel oil and diesel fuel », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 21, p. 9027-9035, nov. 2011.
- [24] E. L. C. Seris, G. Abramowitz, A. M. Johnston, et B. S. Haynes, « Demonstration Plant for Distributed Production of Hydrogen from Steam Reforming of Methane », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, n° 6, p. 619-625, juin 2005.
- [25] M. Glazoff, « Diffusion Welding of Compact Heat exchangers for Nuclear Applications », présenté à Trends in Welding Research 2012: Proceedings of the 9th International Conference, 2012.
- [26] A. Gritsch, « Wärmeintegrierte Reaktorkonzepte für katalytische Hochtemperatur-Synthesen am Beispiel der dezentralen Dampfpreformierung von Methan », Ph.D. dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany, 2008.
- [27] G. Kolb *et al.*, « Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors », *J. Power Sources*, vol. 171, n° 1, p. 198-204, sept. 2007.
- [28] J. Xuan, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, et M. Ni, « A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 6-7, p. 1301-1313, août 2009.
- [29] G. Kolb, T. Braune, J. Schürer, et D. Tiemann, « Microstructured Plate Heat Exchanger Reactors for High Temperature Applications », *Chem. Ing. Tech.*, vol. 85, n° 10, p. 1619-1623, oct. 2013.
- [30] J. P. McMullen et K. F. Jensen, « Integrated Microreactors for Reaction Automation: New Approaches to Reaction Development », *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 3, n° 1, p. 19-42, 2010.
- [31] K. F. Jensen, « Microreactors in Discovery and Development », présenté à PoaC Symposium, Eindhoven, 22-mai-2013.
- [32] K. F. Jensen, « Silicon-Based Microreactors », dans *Microreactor Technology and Process Intensification ACS Symposium Series*, vol. 914, No. 2, Cambridge, MA: American Chemical Society, 2005, p. 2-22.
- [33] M. Singh, J. Moore, W. Shadis, Energy Systems Division Argonne National Laboratory, et TA Engineering, Inc., « Hydrogen Demand, Production, and Cost by Region to 2050 », Argonne National Laboratory, United States, Technical Report ANL/ESD/05-2, oct. 2005.

- [34] P. Capros *et al.*, « EU Reference Scenario 2016-Energy, transport and GHG emissions, Trends to 2050, Main results », European Commission, juill. 2016.
- [35] KPMG, « 2050 Energy Scenarios - The UK Gas Networks role in a 2050 whole energy system », KPMG, juill. 2016.
- [36] MarketsandMarkets, « Hydrogen Generation Market by Generation and Delivery Mode (Captive and Merchant), Application (Petroleum Refinery, Ammonia Production, and Methanol Production), Technology (Steam Methane Reforming and Coal Gasification), and Region - Global Forecasts to 2022 », Markets and Markets, EP 2781, avr. 2017.
- [37] U.S. Department of Energy, « H2@ Scale ». [En ligne]. Disponible à : <https://energy.gov/eere/fuelcells/h2-scale>. [Consulté le: 09-juill-2017].
- [38] C. Agrafiotis, H. von Storch, M. Roeb, et C. Sattler, « Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, p. 656-682, janv. 2014.
- [39] M. Zhu et I. E. Wachs, « Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water–Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 2, p. 722-732, févr. 2016.
- [40] P. L. Spath et M. K. Mann, « Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming », National Renewable Energy Laboratory (NREL), Colorado, Technical Report NREL/TP-570-27637, 2001.
- [41] T. Ramsden et D. Steward, « Analyzing the levelized cost of centralized and distributed hydrogen production using the H2A Production Model », NREL, Colorado, Technical Report TP-560-46267, 2009.
- [42] C. Agrafiotis, H. von Storch, M. Roeb, et C. Sattler, « Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, p. 656-682, janv. 2014.
- [43] Institute of Solar Research, « SOLREF - Solar Steam Reforming of Methane Rich Gas for Synthesis Gas Production - What is SOLREF? », *DLR*, n.d. [En ligne]. Disponible à : http://www.dlr.de/sf/en/desktopdefault.aspx/tabid-7238/12120_read-28737/. [Consulté le: 01-avr-2016].
- [44] R. Zheng *et al.*, « Integrated Solar Thermochemical Reaction System for Steam Methane Reforming », *Energy Procedia*, vol. 69, p. 1192-1200, mai 2015.
- [45] R. Rubin et J. Karni, « Carbon Dioxide Reforming of Methane in Directly Irradiated Solar Reactor With Porcupine Absorber », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 133, n° 2, 2011.
- [46] A. Berman, R. K. Karn, et M. Epstein, « Steam reforming of methane on a Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides for solar hydrogen production », *Green Chem.*, vol. 9, n° 6, p. 626-631, mai 2007.
- [47] D. S. A. Simakov, M. M. Wright, S. Ahmed, E. M. A. Mokheimer, et Y. Román-Leshkov, « Solar thermal catalytic reforming of natural gas: a review on chemistry, catalysis and system design », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, n° 4, p. 1991-2016, mars 2015.
- [48] A. Segal et M. Epstein, « Solar ground reformer », *Sol. Energy*, vol. 75, n° 6, p. 479-490, déc. 2003.
- [49] M. Böhmer, U. Langnickel, et M. Sanchez, « Solar steam reforming of methane », *Sol. Energy Mater.*, vol. 24, n° 1, p. 441-448, déc. 1991.
- [50] V. I. Anikeev et V. A. Kirillov, « Basic design principles and some methods of investigation of catalytic reactors-receivers of solar radiation », *Sol. Energy Mater.*, vol. 24, n° 1, p. 633-646, déc. 1991.
- [51] R. Zheng *et al.*, « Integrated Solar Thermochemical Reaction System for Steam Methane Reforming », *Energy Procedia*, vol. 69, p. 1192-1200, mai 2015.

- [52] G. Simolotti, « Concentrating Solar Power », IEA-ETSAP and IRENA, Technology Brief E10, janv. 2013.
- [53] M. J. Montes, A. Abánades, J. M. Martínez-Val, et M. Valdés, « Solar multiple optimization for a solar-only thermal power plant, using oil as heat transfer fluid in the parabolic trough collectors », *Sol. Energy*, vol. 83, n° 12, p. 2165-2176, déc. 2009.
- [54] S. J. Navas, P. Ollero, et F. R. Rubio, « Optimum operating temperature of parabolic trough solar fields », *Sol. Energy*, vol. 158, p. 295-302, déc. 2017.
- [55] E. F. Camacho et A. J. Gallego, « Optimal operation in solar trough plants: A case study », *Sol. Energy*, vol. 95, p. 106-117, sept. 2013.
- [56] C. G. Miller, J. C. Fletcher, et J. B. Stephens, « Solar Energy Collection System », US Patent 4,149,521, 1979.
- [57] R. Norman, P. Dauphin, et F. de St-Croix, « Systems for Cost-Effective Concentrations and Utilization of Solar Energy », US Patent 2010/0263709 A1, 2010.
- [58] B. Wheelwright, R. Angel, et B. M. Coughenour, « Freeform Lens Design to Achieve 1000X Solar Concentration with a Parabolic Trough Reflector », présenté à International Optical Design Conference, 2014, p. ITh1A.2.
- [59] T. A. Cooper, « High-concentration solar trough collectors and their application to concentrating photovoltaics », Doctoral Thesis, ETH Zurich, 2014.
- [60] T. Cooper, G. Ambrosetti, A. Pedretti, et A. Steinfeld, « Surpassing the 2D Limit: A 600x High-concentration PV Collector Based on a Parabolic trough with Tracking Secondary Optics », *Energy Procedia*, vol. 57, p. 285-290, janv. 2014.
- [61] C. K. Ho, A. R. Mahoney, A. Ambrosini, M. Bencomo, A. Hall, et T. N. Lambert, « Characterization of Pyromark 2500 Paint for High-Temperature Solar Receivers », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 136, n° 1, p. 014502-1-014502-4, juill. 2013.
- [62] D. Y. Goswami, F. Kreith, et J. F. Kreider, *Principles of Solar Engineering*, 2e éd. Philadelphia, PA: Taylor & Francis, 2000.
- [63] N. Abatzoglou, J. Blanchard, et I. E. Achouri, « A Novel Ni-Al Spinel-Based Catalyst for Dry Reforming of CH₄-Rich Gasification Tail Gas Streams », présenté à 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 2014, p. 1004-1007.
- [64] C. Turchi, M. Mehos, C. K. Ho, et G. J. Kolb, « Current and Future Costs for Parabolic Trough and Power Tower Systems in the Us Market: Preprint », NREL, Colorado, Technical Report CP-5500-49303, oct. 2010.